



KWR 2017.027 | Juni 2017

AquaPriori: a priori het verwijderings- rendement bepalen

Methodiek en eerste applicatie voor de
voorspelling van de verwijdering van
organische microverontreinigingen in
omgekeerde osmose en actievekoolfiltratie

AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen

Methodiek en eerste applicatie voor de voorspelling van de verwijdering van organische microverontreinigingen in omgekeerde osmose en actievekoolfiltratie

KWR 2017.027 | Juni 2017

Opdrachtnummer

400975

Projectmanager

Ton van Leerdam

Opdrachtgever

CabotCorp, Evides, Oasen, Vitens, Waternet, WML

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Auteur(s)

Dirk Vries, Bas Wols, Martin Korevaar, Erwin Vonk

Verzonden aan

CabotCorp, Evides, Oasen, Vitens, Waternet, WML

Deze activiteit is mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.



Jaar van publicatie
2017

Meer informatie

dr.ir. Dirk Vries
T 671
E dirk.vries@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR Watercycle
Research
Institute

KWR | Juni 2017 © KWR

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Samenvatting

Het is vrijwel niet haalbaar of te kostbaar om voor een groot aantal microverontreinigingen die in oppervlaktewateren voorkomen, op experimentele wijze de verwijdering door een zuiveringsstap als actievekoolfiltratie (AKF) of omgekeerde osmose (RO) te bepalen. In samenwerking met de waterbedrijven Evides, Oasen, Vitens, Waternet en WML en de koolleverancier CabotCorp is daarom in een TKI-project gewerkt aan een alternatief. Het alternatief is, om op basis van een model, inzicht te krijgen in de verwijdering van een nog niet in de zuivering gemeten microverontreiniging. Het model is ingebed in een demo softwareapplicatie, zodat experts bij waterbedrijven en geïnteresseerde leveranciers de verwijdering van een stof door RO of AKF op praktijkschaal kunnen simuleren. Op basis van ca. bekende 60 stof-membraancombinaties en ca. 100 adsorptie-isothermen, kan de applicatie het verwijderingsrendement voor elke willekeurige stof in de meegeleverde databank van ca. 2500 stoffen bepalen.

Belang: inzicht in de verwijdering van microverontreinigingen door RO en AKF

Ondanks de Kaderrichtlijn Water (KRW) komt naar schatting zo'n 17 ton per jaar bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater en minstens 140 ton geneesmiddelresten via de rioolwaterzuivering in het oppervlaktewater terecht (cijfers RIVM). Indien de zuiveringstappen in drinkwaterproductie niet afdoende blijken, vormt dit een probleem, omdat veel van deze microverontreinigingen hormoon deregulerend kunnen zijn of antibacteriële resistentie kunnen verspreiden. Het geschetste probleem wordt des te urgenter vanwege onder andere bevolkingsgroei, vergrijzing en verstedelijking, onvoldoende afvalwaterzuiveringscapaciteit, de voortdurende lozingen, en voorgaande in combinatie met klimaatverandering. Daarnaast is het aantal geregistreerde stoffen in REACH¹ is ca. 15000, welke naar verwachting een fractie is van het aantal daadwerkelijke geproduceerde en geloosde stoffen. Vanuit technologisch perspectief komt de vraag in hoeverre zuiveringstappen als AKF en RO, gericht op verwijdering van microverontreinigingen, effectief zijn in de verwijdering van een bepaalde, specifieke stof. De hoeveelheid aan verschillende stoffen biedt een uitdaging om deze vraag te beantwoorden.

Aanpak: verwijdering van microverontreinigingen op basis van stoffeigenschappen

Voor RO en AKF is een model ontwikkeld waarin kritieke, stofafhankelijke modelparameters voor permeabiliteit (RO) en adsorptie (AKF) gerelateerd zijn aan moleculaire stoffeigenschappen. De stoffeigenschappen kunnen voor bekende, reeds gemeten of eerder bepaalde modelparameters van een (relatief kleine) set aan stoffen met statistisch gereedschap in verband worden gebracht. De verkregen regressierelatie staat bekend als Quantitative Structure Property Relationships (QSPRs), waarbij 'property' refereert naar een procesparameter zoals bijvoorbeeld een permeabiliteitsconstante of adsorptieconstante. Het complete model, bestaande uit de QSPR en een procesvergelijkingen die rekening houdt met procescondities is gegoten in een softwareapplicatie met grafische interface. Daarmee kan een gebruiker een stof invoeren, als ook de procescondities en -configuratie. Informatie over stoffen, materialen (membranen en koolsoorten) en brongegevens zijn opgeslagen in een database die onderdeel uitmaakt van de applicatie.

¹ REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. Europese wetgeving omtrent registratie, evaluatie, autorisatie en beperking van chemicaliën. Bedrijven die meer dan een ton per jaar aan chemicaliën produceren zijn verplicht de chemicaliën te registreren.

Implementatie: tool voor simulatie van de verwijdering van microverontreinigingen

De applicatie geeft inzicht in het verwijderingsrendement van de ingevoerde stof, de verwijdering van vergelijkbare, gemeten stoffen en de prestaties van de QSPR die gebruikt is in het procesmodel. De applicatie biedt een kwantitatieve indicatie van de verwijdering voor een bepaalde microverontreiniging waarmee experts bij waterbedrijven en geïnteresseerde leveranciers kunnen beoordelen of het gebruikte proces afdoende is, of dat maatregelen in bedrijfsvoering benodigd zijn. Dit is relevant voor situaties waar hoge concentratiepieken in het (oppervlakte)water kunnen voorkomen als gevolg van bijvoorbeeld een lozing of een slecht functionerende afvalwaterzuivering.

Aanbevelingen

Veel aandacht is gegaan naar softwareontwikkeling en modelontwikkeling, echter veel kennis- en ontwikkelvraagstukken zijn nog onbeantwoord gebleven. Diverse verbeteringen kunnen gemaakt worden, zoals:

- de applicatie toegankelijker maken voor gebruikers, met meer of betere mogelijkheden voor bijvoorbeeld het importeren van meetgegevens ter validatie, verkorten van de rekentijd van het AKF-model, exporteren van simulatieresultaten, geavanceerde functies voor het beoordelen van de QSPRs of gelijkende stoffen, eventueel toevoegen van procestechnische kostenfuncties, en tenslotte het ontwikkelen van een web-interface en gecentraliseerde database voor verbeterd beheer, onderhoud en toegang tot gegevens;
- het verbreden van de methodiek naar andere zuiveringsprocessen zoals geavanceerde oxidatie, langzame zandfiltratie of oevergrondfiltratie;
- verdieping van de methodiek door:
 - uitgebreidere tests en validatie uit te voeren op de gepresenteerde AKF- en RO-modelresultaten, waarbij specifiek voor het AKF-model de kalibratie en validatie op natuurlijk organisch materiaal onvoldoende aandacht heeft gekregen;
 - het inzicht geven in hoeverre de gebruikte trainingset aan stofgegevens toepasbaar is voor de ingevoerde stof (domain of applicability);
 - een (in rekentijd snelle) bepaling van de betrouwbaarheid van het berekende verwijderingsrendement en/of een gevoeligheidsanalyse.

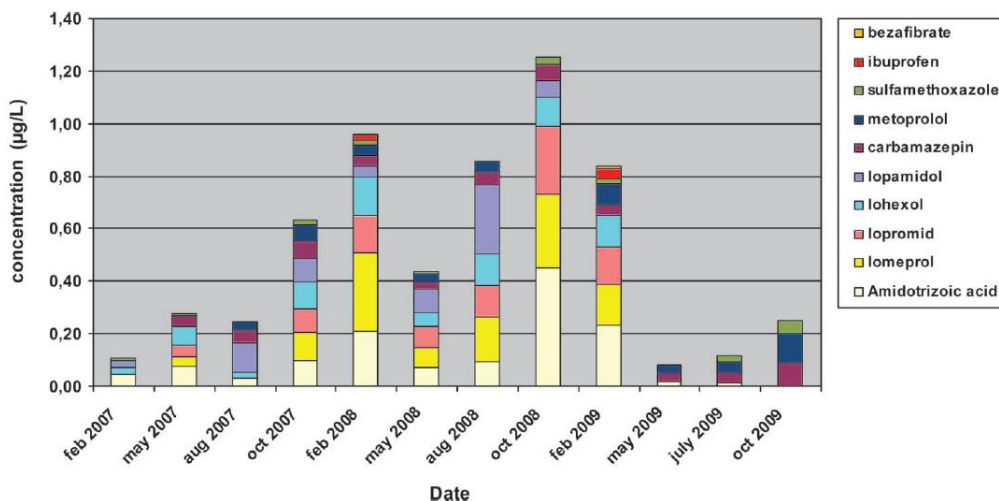
Inhoud

Samenvatting	3	
1	Introductie	6
1.1	Chemische microverontreinigingen in het water	6
1.2	A priori inzicht in de verwijdering van stoffen	7
1.3	Innovatieve methodiek en uitdagingen	8
1.4	Projectdoel en -omschrijving	9
1.5	Leeswijzer	9
2	Hybride QSPR-procesmodellen: concept en beschrijving	11
2.1	Voorspelling van het verwijderingsrendement	11
2.2	Quantitative Structure Property Relationships (QSPRs)	20
3	Werking demo-applicatie AquaPriori	27
3.1	Beknopte handleiding	27
4	Conclusies en aanbevelingen	33
4.1	Conclusies	33
4.2	Aanbevelingen	33
5	Literatuur	35
Bijlage I Reflectiecoëfficiënten voor RO model		37
Bijlage II Software-architectuur		39
	Onder de motorkap	39
	MVC – scheiding der machten bij software	39
Bijlage III Freundlich-parameters		41
Bijlage IV Aanbevelingen		48

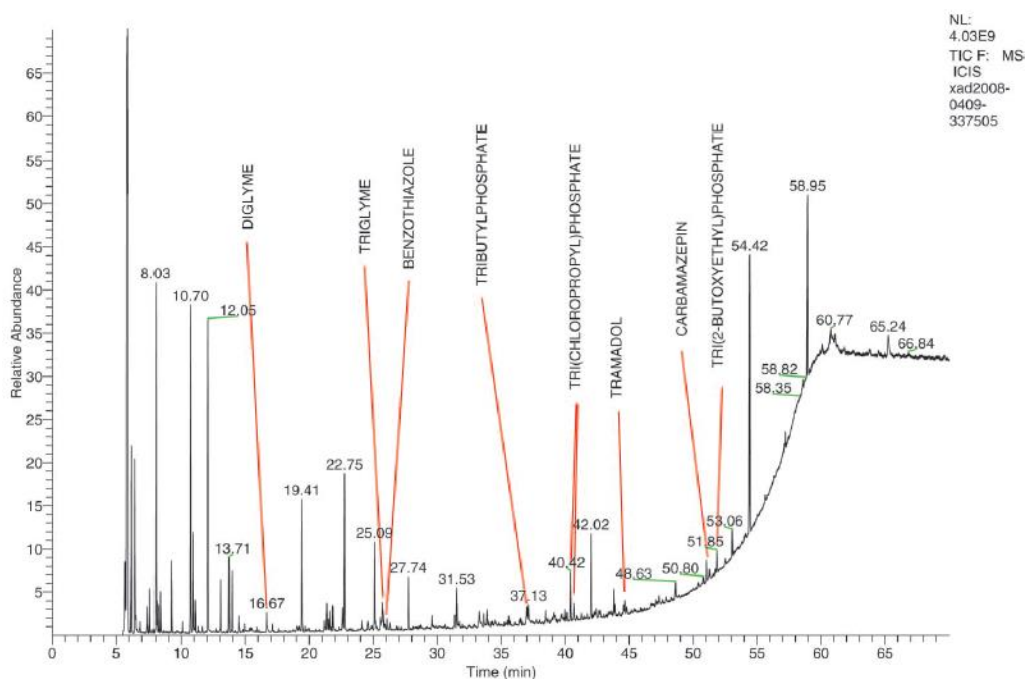
1 Introductie

1.1 Chemische microverontreinigingen in het water

Chemisch-organische microverontreinigingen zijn nog steeds een belangrijk aandachtspunt voor drinkwaterbedrijven, een gegeven dat in 2015 onderstreept is door piekwaarden van pyrazool in het Maaswater door een falende afvalwaterzuiveringsinstallatie van een industrieel complex. Een dergelijk incident past in een rijtje van incidenten die de zorgen van waterbedrijven, overheden, en burgers over de kwaliteit van het water verder vergroten. Deze opkomende stoffen komen van bijvoorbeeld humane en diergeneesmiddelen, antibiotica, cosmetica en lifestyle-producten, bestrijdingsmiddelen en industriële bronnen en/of halffabricaten zoals weekmakers, coatings voor verf, oppervlakte-actieve stoffen enzovoorts (Houtman, 2010). Zo zijn, ondanks de kaderrichtlijn water en gerelateerde regelgeving, in Nederland nog steeds normoverschrijdingen van bestrijdingsmiddelen in aantal metingen maar ook in aantal stoffen (Milieuwetenschappen Leiden and Rijkswaterstaat, n.d.; Smit and Kalf, 2014) naar schatting zo'n 17 ton per jaar (Moermond et al., 2016). Dit is echter niet de grootste lading aan opkomende of reeds bestaande stoffen waarvan op hormoon lijkende stoffen (menselijke én dierlijke hormonen, anticonceptiemiddelen, bestrijdingsmiddelen en industriële stoffen) hormoon deregulerend zijn (Caliman and Gavrilescu, 2009; Houtman, 2010; Tijani et al., 2013). Naar schatting wordt in Nederland per jaar minstens 140 ton geneesmiddelresten via de rioolwaterzuivering op het oppervlaktewater geloosd (Moermond et al., 2016). Figuur 1-1 en Figuur 1-2 (Houtman, 2010) zijn illustratief voor het scala aan aangetroffen geneesmiddelen en andere stoffen in oppervlaktewater.



FIGUUR 1-1: GEDETECTEERDE GENEESMIDDELEN BIJ EEN INNAMEPUNT VAN DRINKWATERZUIVERING AAN DE MAAS. BRON: HOUTMAN, 2010.



FIGUUR 1-2: CHROMATOGRAM VAN CONTAMINANTEN IN HET AMSTERDAM-RIJNKANAAL. ELKE PIEK CORRESPONDEERT MET EEN CONTAMINANT. NAAST ORGANISCHE OPLOSMIDDELEN (DIGLYME, TRIGLYME), ZIJN BRANDVERTRAGERS (DE FOSFAATHOUDENDE VERBINDINGEN), GENEESMIDDELEN (TRAMADOL, CARBAMAZEPINE), EN EEN INDUSTRIËLE STOF AANWEZIG (BENZOTHIAZOOL). BRON: HOUTMAN, 2010.

Het geschetste probleem wordt des te urgenter vanwege snelle (chemisch-)technologische ontwikkelingen, bevolkingsgroei en verstedelijking, onvoldoende afvalwaterzuiveringscapaciteit, de voortdurende praktijken in de agrarische sector², in combinatie met klimaatveranderingen (Tijani et al., 2013). Waterbedrijven en waterbeheerders worstelen daarom steeds meer met de vraag hoe en waar deze opkomende stoffen verwijderd dienen te worden, zeker als afvalwaterzuiveringen tijdelijk niet of slecht functioneren (voorbeeld pyrazool), waardoor hoge concentraties van stoffen in oppervlaktewater kunnen voorkomen.

Voor drinkwaterbereiding is een oplossing om de zuivering of de bedrijfsvoering van de zuivering aan te passen indien dat nodig blijkt. Door van tevoren – dus voordat hoge concentraties van de probleemstof zijn gedetecteerd – informatie in te winnen hoe effectief bepaalde zuiveringstechnologieën probleemstoffen verwijderen, kunnen waterbedrijven hun zuiveringsbarrières evalueren en tijdig reageren. Een dergelijke, *a priori* strategie wordt in de volgende twee paragrafen beschreven.

1.2 A priori inzicht in de verwijdering van stoffen

De meeste studies naar de effectiviteit van waterbehandelingstechnieken voor prioritaire stoffen vergen hoge kosten: doorgaans worden velerlei laboratoriumanalyses van onbehandelde en behandelde watermonsters met een cocktail aan stoffen bij verschillende

² Zo blijkt dat voor de Nederlandse situatie, er ondanks de KRW nog steeds normoverschrijdingen zijn m.b.t. het gebruik van bestrijdingsmiddelen ('gewasbeschermingsmiddelen') als gevolg van het gebruik in de agrarische – en (glas)tuinbouwsector. Zie www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl en het werk van Snoo & Vijver (2012).

(pilot)proces- of laboratoriumcondities uitgevoerd. Daardoor zijn er veel vrijheidsgraden die het verwijderingsrendement bepalen:

- de soort zuiveringstechniek;
- het watertype en de stoffen aanwezig in dit watertype;
- procescondities, als verblijftijd(spreiding), membraanoppervlak, debiet, en andere karakteristieken van de verwijderingsbarrière;
- karakteristieken van de gebruikte materialen, bijvoorbeeld het type kool of membraan, de standtijd, etc.

Inzicht verkrijgen door experimenten alleen is daarom een kostbare aangelegenheid, zeker omdat van veel stoffen nog niet bekend is hoe effectief deze verwijderd worden. Een alternatieve onderzoeksrichting is de volgende: indien de juiste data over verwijdering van bepaalde stoffen voldoende voorhanden is, kan deze data in combinatie met moleculaire eigenschappen van dezelfde set aan stoffen met statistisch gereedschap met de verschillende verwijderingen (of procesparameters) in verband worden gebracht. De verkregen regressierelatie staat bekend als Quantitative Structure Property Relationships (QSPRs), waarbij 'property' refereert naar een verwijdering of procesparameter.

1.3 Innovatieve methodiek en uitdagingen

Met QSPRs kan het verwijderingsrendement van een nog niet gemeten stof bij een zuiveringsbarrière worden voorspeld. Echter, door de hoeveelheid vrijheidsgraden is een op statistische gronden getraind QSPR-verwijderingsmodel slechts alleen toepasbaar voor de specifieke (experimentele) condities waarop het model is getraind.

Een andere manier om het verwijderingsrendement te voorspellen voor nog niet gemeten stoffen, is om bepaalde stof-afhankelijke karakteristieken in een (bestaand) procesmodel te relateren aan de moleculaire descriptors met dezelfde QSPR-regressietechniek. Deze hybride modellen (bestaand, goed gedefinieerd procesmodel gekoppeld aan een statistisch model voor een proceskarakteristiek) hebben het voordeel dat deze voor andere procescondities toepasbaar zijn.

1.3.1 Hybride procesmodel innovatief voor AKF en omgekeerde osmose

Voor beide modellen – het QSPR-verwijderingsmodel en hybride QSPR-procesmodel is binnen KWR ervaring opgedaan (Wols and Vries, 2012; Vries et al., 2013). Dit is uitgevoerd voor een beperkte set aan stoffen, een bepaald watertype, en alleen voor de behandelingstechnieken geavanceerde oxidatie en nanofiltratie. Bij nanofiltratie blijkt dat diverse membraan- en watertype afhankelijke parameters niet eenduidig zijn te schatten uit bestaande retentie-data of eenvoudig te koppelen aan stoffeigenschappen (Wols and Vries, 2012). Een procesmodel voor omgekeerde osmose [RO] welke geschikt is om aan een QSPR te koppelen is, zover de auteurs bekend, nog niet ontwikkeld. Voor AKF ontbreekt de koppeling van QSPRs met een procesmodel eveneens, en, daar waar QSPRs zijn getraind (De Ridder et al., 2010), ontbreekt een externe validatie van de gepubliceerde QSPRs. De relatie van het verwijderingsrendement met een microverontreiniging is vastgelegd in een procesmodel voor Atrazine (Aa et al., 2010), echter, dit procesmodel is niet gekoppeld met een QSPR.

Naast de hierboven geschetste onderzoeksuitdagingen op het gebied van de ontwikkeling van (hybride) QSPR-modellen voor AKF en RO, zijn de volgende openstaande kwesties relevant:

- een veelheid aan gegevens is nodig voor een goede betrouwbaarheid van de voorspellingen. De huidige, ontwikkelde rekentools (zoals in bijvoorbeeld (Vries et al.

2013; Wols & Vries 2012) zijn tot nu toe alleen voor onderzoeksdoeleinden ontwikkeld en daardoor niet toegankelijk voor professionals bij waterbedrijven of leveranciers.

- om modelresultaten te kunnen analyseren en duiden, is het noodzakelijk om een overzicht van literatuur-, data- en modelbronnen bij te houden en gereedschap om de betrouwbaarheid van de modelvoorspellingen te bepalen. Vooralsnog ontbreekt software met dergelijke capaciteiten.
- de eindgebruiker heeft de wens om behandelingstechnieken met elkaar te vergelijken voor een breed spectrum aan (prioritaire) stoffen. Er bestaat nog geen gebruiksvriendelijk (QSPR)-gereedschap voor het voorspellen van verwijderingsrendement en het vergelijken van de prestatie van verschillende behandelingstechnieken.

1.4 Projectdoel en -omschrijving

Het projectdoel is als volgt geformuleerd:

Voorspel op voorhand de zuiveringseffectiviteit van actieve koolfiltratie en omgekeerde osmose voor nog niet-gemeten stoffen door middel van statistische technieken bij verschillende watertypen, en verschillende actieve koolbelasting.

Het project voorziet in dataverzameling, -selectie, de ontwikkeling van procesmodellen en het ontwikkelen van een database die met hybride QSPR-procesmodellen de verwijdering van prioritaire stoffen kan voorspellen aan de hand van een geselecteerde stof en een geselecteerde dataset. Twee onderliggende onderzoeksvragen plus de vertaling van de inzichten naar een bruikbare tool bieden de basis van het project. Deze vragen zijn vertaald naar de volgende 3 opdrachten:

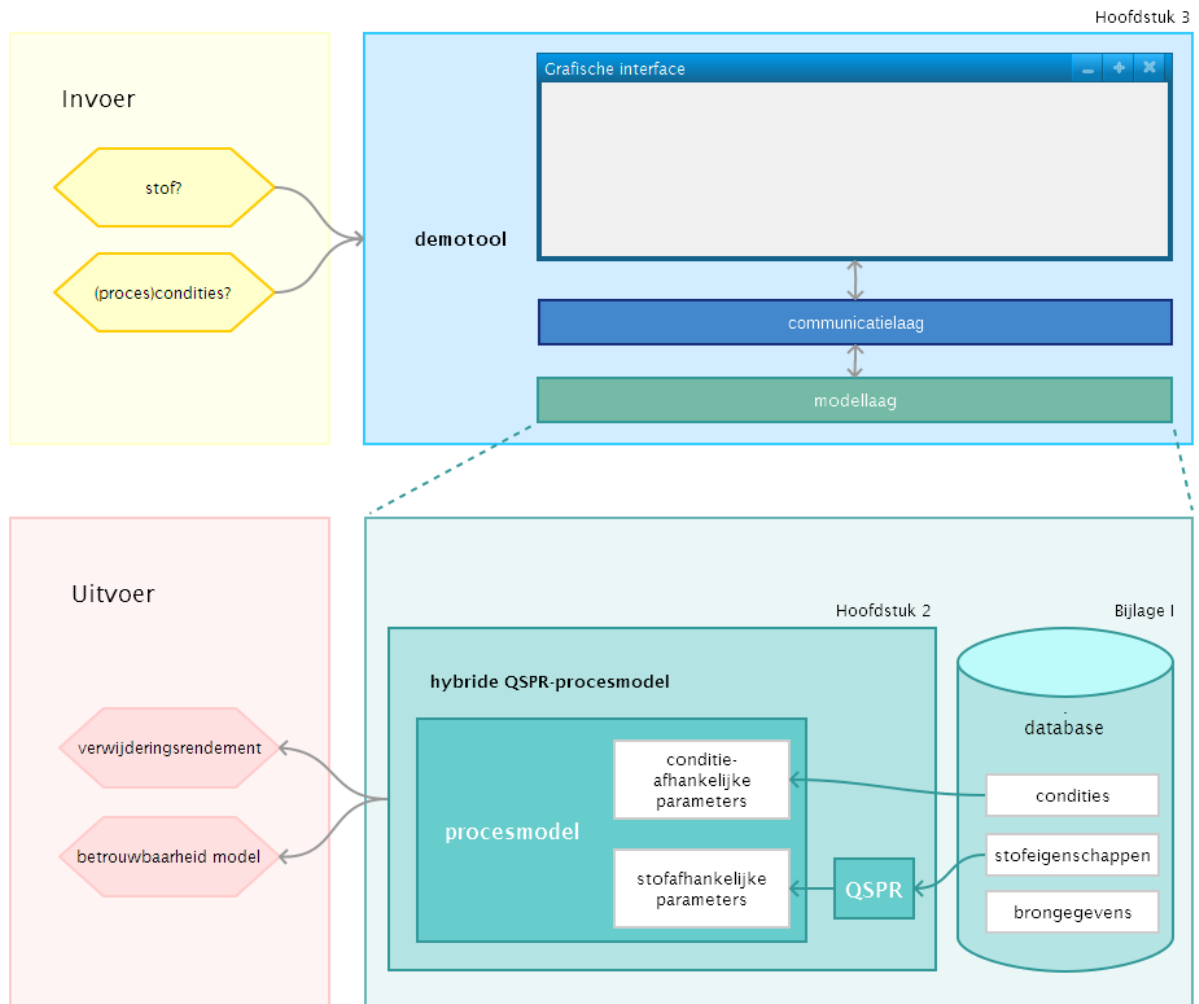
1. Onderzoek en ontwikkel procesmodellen voor het bepalen van de verwijderingsrendement die een afhankelijkheid hebben met de bedrijfsvoering en watertype. In geval van AKF gaat het om de relatie van het verwijderingsrendement met de belasting van de actieve kool (aantal behandelde bedvolumes) voor een bepaald watertype. Bij RO gaat het om de mate waarin membranen water en zouten doorlaten en de configuratie van membraanmodules in een zogeheten stack. Onderzoek en bepaal welke procesparameters stofafhankelijk zijn;
2. Onderzoek de proceskarakteristieken in het RO- en AKF-model die met behulp van QSPRs met stoffeigenschappen kunnen worden gerelateerd. Verbindt de QSPRs met de procesmodellen waardoor het verwijderingsrendement voor nog niet gemeten stoffen kan worden bepaald;
3. Ontwikkel demonstratiegereedschap die door experts binnen bedrijven kan worden gebruikt.

De drie opdrachten zijn door een consortium opgepakt en verder uitgewerkt. De waterbedrijven Oasen, Vitens, Waternet en WML hebben daarbij een adviserende rol gehad op het vlak van gebruikerswensen en praktijkkennis van behandelingstechnieken, CabotCorp een adviserende rol op het vlak van gebruikerswensen en actief kool, en KWR de uitvoerende en organiserende rol. Daarnaast hebben Oasen, WML en CabotCorp experimenten en (kool)analyses ondersteund.

1.5 Leeswijzer

Het concept, de ontwikkeling en uitwerking van de hybride QSPR-procesmodellen worden in Hoofdstuk 2 nader toegelicht. Deze achtergrond biedt de lezer en gebruiker van de tool houvast in het begrip van de werking van de demotool AquaPriori, waarvan de structuur in

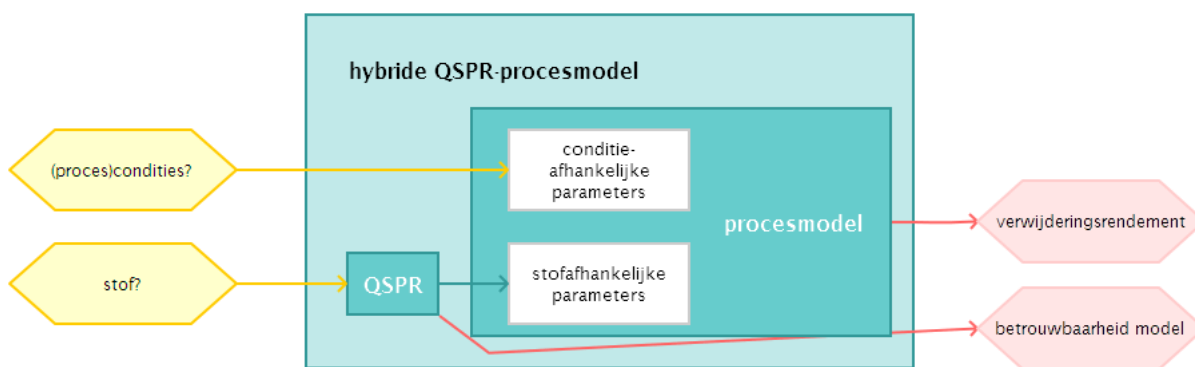
Hoofdstuk 3 is uitgewerkt. De relatie tussen Hoofdstuk 3 (de software demotool) en Hoofdstuk 2 (QSPR-procesmodellen) is schematisch weergegeven in Figuur 1-3. Dit figuur illustreert dat de QSPR-procesmodellen voor AKF en RO integraal deel uitmaken van de demotool. Conclusies en aanbevelingen volgen in Hoofdstuk 4.



FIGUUR 1-3: INVOER (GEEL) EN UITVOER (ROOD) BIJ DE VRAAG WAT HET VERWIJDERINGSRENDEMENT IS BIJ EEN BEPAALDE STOF. DE DEMO APPLICATIE GEEFT ANTWOORD OP DE GEBRUIKERSVRAGEN VIA EEN GEBRUIKERSINTERFACE (DE FRONTEND), EEN COMMUNICATIELAAG EN EEN MODEL LAAG (BACKEND). DE MODEL LAAG BESTAAT UIT EEN QSPR-PROCESMODEL EN EEN DATABASE WAARIN STOFEIGENSCHAPPEN, CONDITIES EN BRONGEGEVENS (METINGEN EN LITERATUURWAARDEN) ZIJN OPGESLAGEN.

2 Hybride QSPR-procesmodellen: concept en beschrijving

In dit hoofdstuk wordt het concept en de methodiek bij de constructie van de hybride modellen, i.e. modellen waarbij een of meerdere QSPRs onderdeel zijn van het procesmodel), nader toegelicht. De koppeling tussen de invoer (stof en condities) en de gewenste uitvoer (verwijderingsrendement voor een bepaalde stof en de betrouwbaarheid van het statistische QSPR-model) is weergegeven in Figuur 2-1.

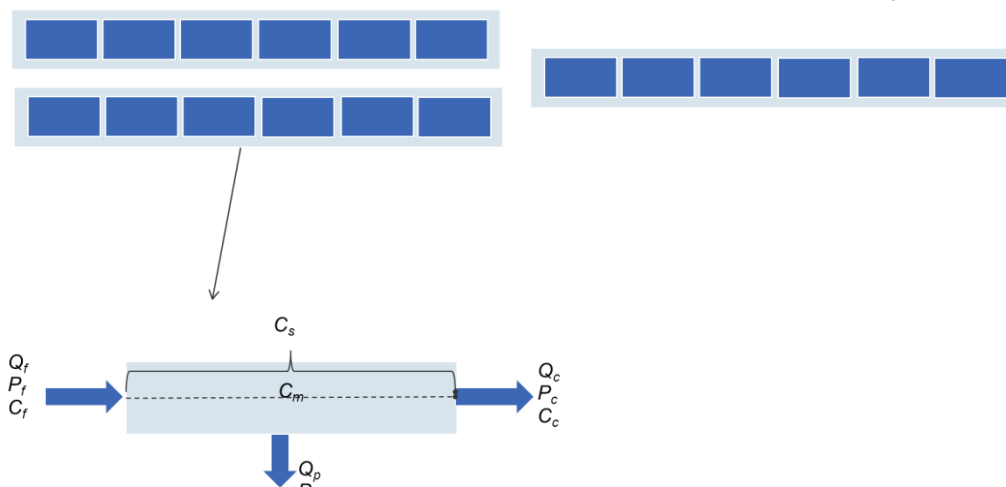


FIGUUR 2-1: KOPPELING TUSSEN INVOER VAN HET HYBRIDE MODEL (EEN STOF EN DE CONDITIES WAARBIJ DE BEHANDELINGSTECHNIEK OPEREERT) EN DE UITVOER VAN HET HYBRIDE MODEL, NAMELIJK HET GEVRAAGDE VERWIJDERINGSRENDEMENT EN DE BETROUWBAARHEIDSKARAKTERISTIEKEN VAN DE QSPR.

2.1 Voorspelling van het verwijderingsrendement

2.1.1 Omgekeerde osmose (RO)

Voor RO is een membraan-model ontwikkeld dat uitgaat van A- en B-factoren. A is de waterdoorlaatbaarheid van het membraan en B is de doorlaatbaarheid van een bepaalde stof.



FIGUUR 2-2 VOORBEELD VAN EEN MEMBRAANSTACK: EEN AANTAL DRUKVATEN MET MEERDERE MEMBRAANMODULES PER DRUKVAT.

De vergelijkingen voor watertransport en stoftransport van Spiegler, Kedem & Katchalsky (Spiegler and Kedem, 1966) zijn gebruikt. De waterflux hangt af van de druk en de waterdoorlaatbaarheid van het membraan en wordt tegengewerkt door de osmotische tegendruk. Stoftransport hangt onder andere af van het concentratieverschil over het membraan en de doorlaatbaarheid voor stoffen van het membraan:

$$J_w = A\{(P_f - P_p) - \sigma(\pi_f - \pi_p)\}$$

$$J_s = B\{(C_m - C_p) + (1 - \sigma)C_m J_w\}$$

$$C_p = \frac{J_s}{J_w}$$

Met J_w water flux, J_s solute flux, P is druk, π is osmotische druk, C is concentratie, σ is de reflectiecoëfficiënt (0-1), C_m is de voedingsconcentratie aan het membraanoppervlakte, afhankelijk van de ophoping van tegengehouden stoffen voor het membraan, concentratiepolarisatie geheten:

$$\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_w}{D_w} \delta\right) = \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) = \beta$$

Waarbij δ de dikte van de grenslaag is, D_w diffusiecoëfficiënt van de stof in puur water, en k de stoftransportcoëfficiënt. Hier is k gelijk aan (Sherwood relaties):

$$k = 0.065 \frac{D_w}{d_h} Re^{0.875} Sc^{0.25}$$

Waarbij d_h de hydraulische diameter is, Re het Reynolds getal en Sc het Schmidt getal.

Omschrijven geeft:

$$\frac{C_m}{C_p} = 1 + \left(\frac{1}{p} - 1\right) \beta$$

Met p is passage ($p=C_p/C_f$). Met behulp van de functies voor J_w en J_s kan de passage geschreven worden als:

$$p = \frac{\beta(B - J_w(\sigma - 1))}{\beta B + J_w((2 - \sigma) + \beta(\sigma - 1))}$$

Hiermee is de passage een functie van de water flux (J_w). Deze wordt berekend uit het drukverschil en het osmotische drukverschil. De osmotische druk is een functie van de concentratie (van 't Hoff):

$$\pi = nRTC$$

Waarbij C de concentratie van een zout in het water is. Door de osmotische drukken van alle zouten op te tellen kan de osmotische druk van het voedingswater bepaald worden.

Het verband tussen drukverlies en debiet over het voedingskanaal van de membraanmodule is als volgt:

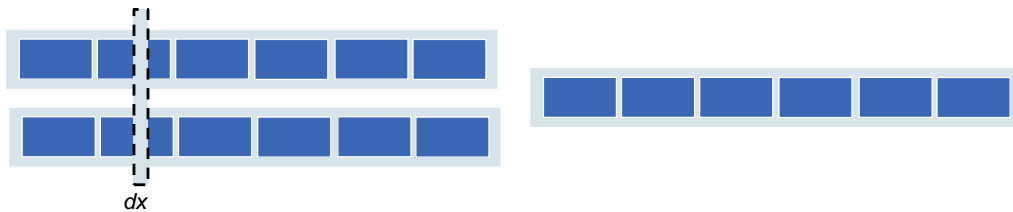
$$P_f - P_c = \frac{0.5f\rho v^2 L}{d_h}$$

Waarbij v de snelheid is van het water parallel aan (langs) het membraan, d_h de hydraulische diameter, L de lengte van het membraan (voor de meeste commerciële modules is de lengte 1 meter) en f een frictieparameter, gelijk aan:

$$f = 42.2Re^{-0.498}$$

Waarbij Re het Reynolds getal is.

Daar is nu niet voor gekozen, omdat het membraan al in kleine elementjes wordt opgedeeld. Voor ieder elementje worden de fluxen, concentraties en drukken uitgerekend aan de hand van bovenstaande formules.



FIGUUR 2-3 HET MEMBRAAN-MODEL WORDT OPGELOST DOOR IEDER MEMBRAANELEMENT OP TE DELEN IN KLEINE SCHIJFJES MET LENGTE DX.

Het uitgebreide model wordt per schijf dx opgelost. Hierbij zijn de waarden van de parameters Q_f , P_f , C_f , π_f aan de voedingszijde van de volgende schijf $[i+1]$ gelijk aan die van de concentraat-kant van de huidige schijf $[i]$ (Q_c , P_c , C_c , π_c). Het permeaatdebiet van de huidige schijf $[i]$ is gelijk aan:

$$Q_p[i] = N[i] * J_w[i] * A_m$$

Waarbij N het aantal parallelle elementen is. De vergelijkingen kunnen opgelost worden als een voedingsdruk op het eerste element is gegeven, of omgekeerd kan teruggerekend worden (itereren) vanaf een gegeven recovery.

Verdere uitgangspunten van het model zijn:

- De druk op het concentraat is 0
- Geen zoutlekken voor de bepaling van de osmotische druk in het concentraat (=0)
- De reflectiecoëfficiënt is gelijk gesteld aan 1 (een goede aanname voor RO, zie Bijlage I)

Daarnaast is er een versimpeld model mogelijk. Het versimpelde hoeft niet per schijf opgelost te worden, maar kan direct voor de hele stack opgelost worden. De passage wordt dan:

$$p_{sim} = \frac{\beta B}{\beta B + \bar{J}_w}$$

Waarbij:

$$\bar{J}_w = \frac{rec Q_f}{A_m N_{tot}}$$

Hier is N_{tot} het totaal aantal membraanelementen. Voor de bepaling van de concentratie-polarisatie (β) in het versimpeld model wordt de gemiddelde langsstroomsnelheid van alle membraanelementen gebruikt.

In Tabel 2.1 is een overzicht gegeven van de benodigde parameters per model.

TABEL 2.1 BENODIGDE PARAMETERS VOOR UITGEBREID EN VERSIMPELD MODEL (BLAUW=VERSIMPELD MODEL, GROEN = MET CONCENTRATIE POLARISATIE)

Benodigde Parameters		Standaard waarde
Membraan		
Lengte [L]		1 [m]
Oppervlakte [A_m]	Afh. membraan	41 [m ²]
Hydraulische diameter [dh]	Afh. membraan	0.0014[m]
Breedte membraan [w]	Afh. membraan	20 [m]
A factor	Afh. membraan	
B factor	Volgt uit fit/QSPR	Volgt uit fit/QSPR
Reflectiecoëfficiënt (σ)	Afh. membraan	1
Configuratie (staging)		1 membraan
Water matrix		
Concentratie zouten in feed water om osmotische druk te bepalen		Pi_f = 0.35 [bar]
Proces		
Feed flow (Qf)		
Recovery (rec) of Feed pressure (Pf)		
Temperatuur (T)		20 °C
Stof		
Diffusie (Dw)	Functie van mol. Volume	2E-9 m ² /s
Constanten		
Dichtheid (ρ)	Functie van temperatuur	
Viscositeit (η)	Functie van temperatuur	
Gas constante (R)		

In het model is verder geen rekening gehouden met specifieke waterkwaliteitsparameters, zoals ionenbalans en pH en de interactie hiervan met het membraan (zie ook de aanbevelingen in Bijlage IV).

Correctie voor B-zout

Om voorspellingen mogelijk te maken voor meerdere membranen is een aanname gemaakt dat de verhouding B-stof/B-zout gelijk is voor verschillende membranen. Op deze manier kan aan de hand van gemeten zoutretenties voor een nieuw membraan de B-stof die gemeten is voor een ander membraan gecorrigeerd worden. Het is de vraag of deze aanname valide is. Om deze aanname plausibel te maken is verder (experimenteel) onderzoek noodzakelijk.

Validatie van RO model

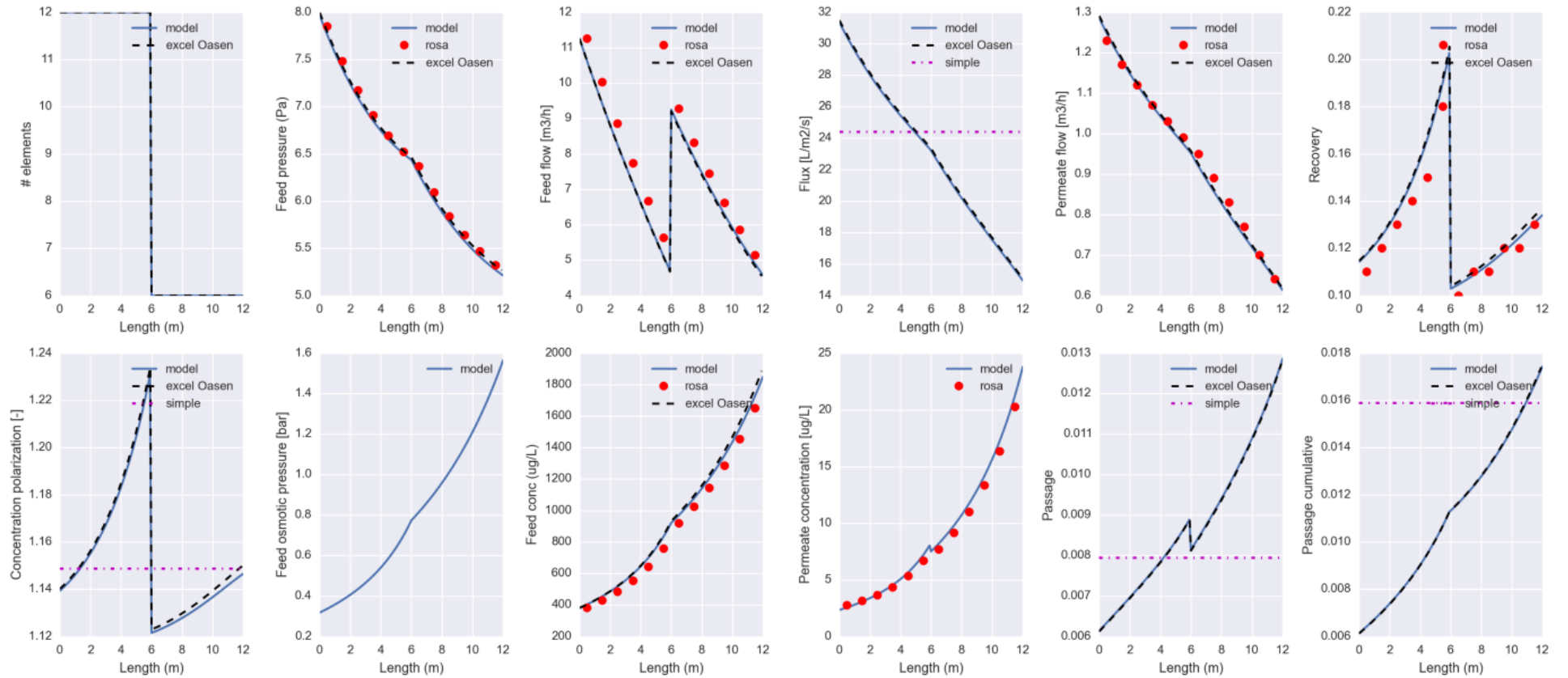
De membraan-modellen zijn vergeleken met de modellen van de membraanleveranciers, die gebruikt worden om zoutpassages en drukken te berekenen. Het model Rosa (v9) van Dow is gebruikt. De volgende twee configuraties zijn doorgekend:

- Optiflux' configuratie: 24x3, 8x3, 4x3 elementen
- 'State of the art' configuratie: 12x6, 6x6 elementen

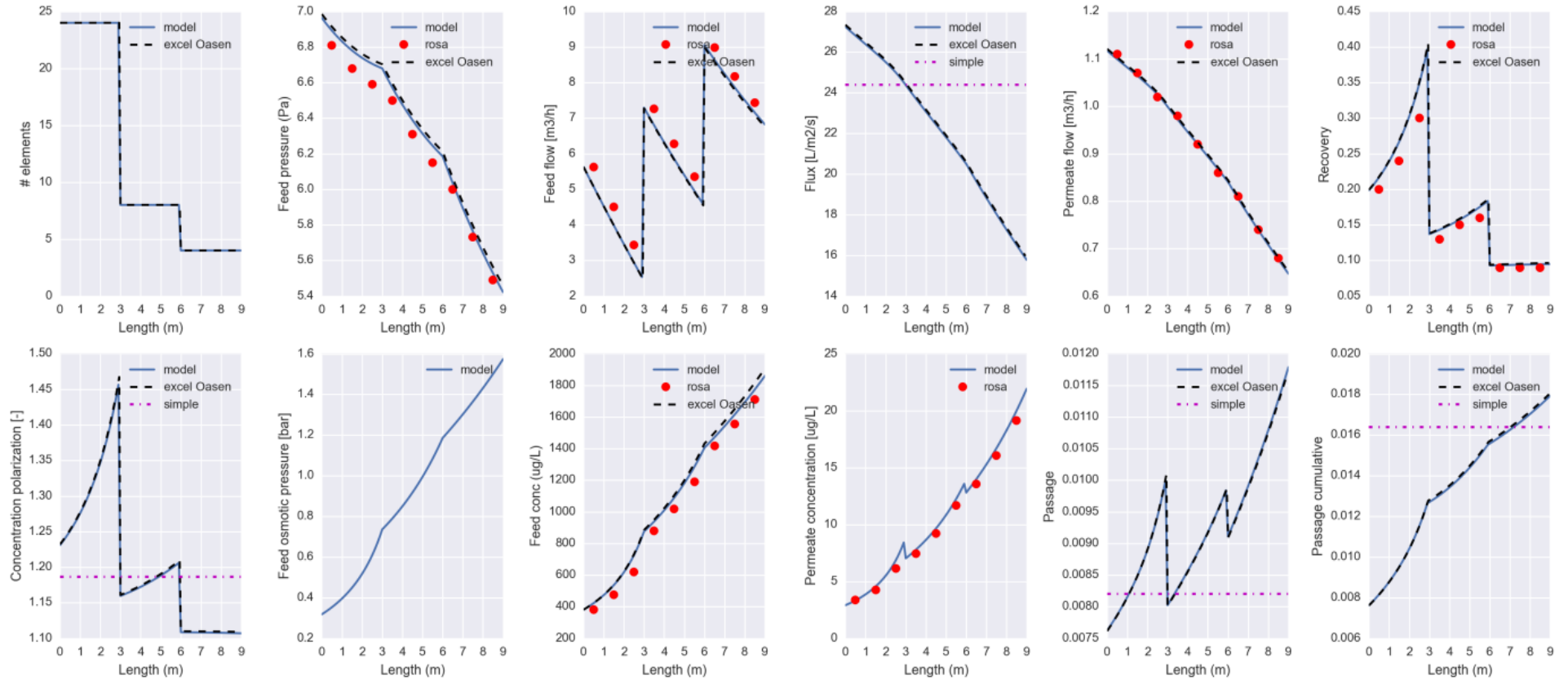
De volgende procescondities zijn gebruikt: een feed flow van $Q_f = 135 \text{ m}^3/\text{h}$ en recovery van 80%. Daarnaast zijn de volgende membraanparameters gebruikt (voor een DOW SG30LE-440i membraan): $B=0.17$, $A=4.1$, $\sigma=1$, $A_m = 41 \text{ m}^2$, $d_h = 1.4 \text{ mm}$, $w=20 \text{ m}$. De volgende variabelen zijn onder meer berekend met het model (zie Figuur 2-4, Figuur 2-5):

- Aantal elementen per stage
- Druk aan de voedingskant (feed pressure)
- Debiet aan de voedingskant (feed flow)
- Flux door het membraan (flux)
- Debiet van het permeaat (permeate flow)
- Recovery
- Concentratiepolarisatie-factor
- Osmotische druk aan de voedingskant (feed osmotic pressure)
- Concentratie zouten aan de voedingskant (feed conc)
- Concentratie zouten van het permeaat (permeate concentration)
- Lokale passage van zouten (passage)
- Cumulatieve passage van zouten (volgens massabalans) (passage cumulative)

Het ontwikkelde uitgebreide model komt goed overeen met de berekeningen van Rosa (Figuur 2-4, Figuur 2-5). Daarnaast komt de totale passage van het versimpeld model eveneens redelijk goed overeen met het uitgebreide model.

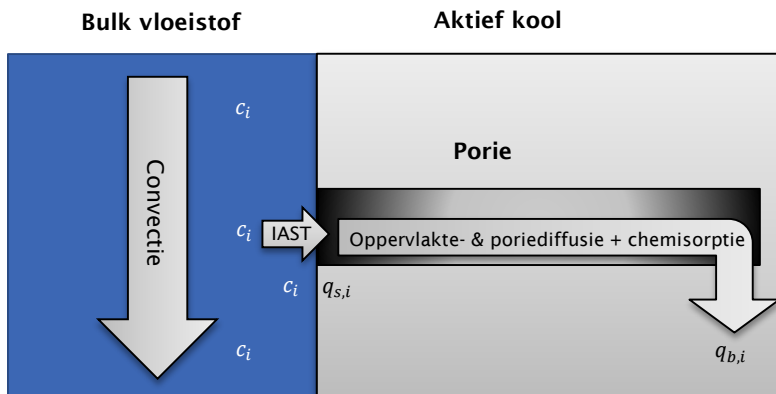


FIGUUR 2-4 VALIDATIE VAN RO MODEL A.H.V. SOFTWARE VAN LEVERANCIERS (ROSA) VOOR EEN STATE-OF-THE-ART CONFIGURATIE.



FIGUUR 2-5 VALIDATIE VAN RO MODEL A.H.V. SOFTWARE VAN LEVERANCIERS (ROSA) VOOR EEN OPTFLUX CONFIGURATIE.

2.1.2 Granulair actiefkoolfiltratie (GAKF)



FIGUUR 2-6 SCHEMATISCH OVERZICHT VAN HET AKTIEF KOOL PROCESMODEL. VOOR UITLEG ZIE ONDERSTAANDE TEKST

Het model voor GAKF is gebaseerd op (Sontheimer et al., 1988) zoals ook beschreven in (Rietveld and Vet, 2009) en schematisch weergegeven in Figuur 2-6. De concentratie van een stof in de GAK-reactor wordt beschreven met een 1D-convectie-adsorptie vergelijking waarbij de adsorptie wordt gemodelleerd met een bronterm. Oftewel

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{v}{\varepsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \rho_{kool} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \gamma (q_{s,i} - q_{b,i})$$

$$\gamma = \frac{6 \cdot 10 \cdot D_s}{d_p^2},$$

waarbij c_i de concentratie is van een stof i ; t is de tijd, v is de superficiële snelheid van het water; ε is de porositeit van het GAK-bed en x is de diepte in het filterbed; ρ_{kool} is de dichtheid van de koolkorrels, dus $\rho_{kool} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$ is de massa kool per volume-eenheid filterbed; γ is de stofoverdrachtscoëfficiënt van het buitenste oppervlak van de korrel naar de kern van de korrel; $q_{s,i}$ is de belading van het oppervlakte van de kool met stof i ; en $q_{b,i}$ is de belading van het binnenste van de kool met stof i ; D_s is the intradeeltjes diffusie constante; en d_p is de deeltjesdiameter. Hierbij is aangenomen dat de concentratiefilmlaag oneindig dun is. Dit is geoorloofd omdat adsorptie de snelheidsbepkende factor is en niet de diffusie in de filmlaag. De bronterm modelleert zowel het daadwerkelijke adsorberen van de moleculen aan de actieve kool (K) alsook het diffunderen van de moleculen in de poriën.

Massoverdracht van de vloeistof op de kool zorgt ervoor dat zijn belading toeneemt in de tijd. Dit proces is gemodelleerd als een diffusieproces in steady state

$$\frac{\partial q_{b,i}}{\partial t} = \gamma (q_{s,i} - q_{b,i}).$$

Merk op dat dit de bronterm is van de convectievergelijking waarbij het teken is omgedraaid en er voor 1 korrel wordt opgelost.

Omdat v , ε , γ , ρ_{filt} , D_s en d_p parameters zijn en we de vergelijking oplossen voor c_i en $q_{b,i}$ is er alleen nog een vergelijking nodig voor $q_{s,i}$ om het stelsel vergelijkingen sluitend te maken. Dit kan door middel van adsorptie-isothermen die de relatie tussen c_i en $q_{s,i}$ beschrijven.

Wanneer er in het water meerdere stoffen zitten die adsorberen op het AKF, worden ze door elkaar gehinderd. Deze competitie kan elegant worden gemodelleerd middels de Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) zoals voor het eerst voorgesteld door (Myers and Prausnitz, 1965). IAST is oorspronkelijk ontwikkeld voor de adsorptie van gassen, maar het heeft zich inmiddels uitgebreid bewezen voor (waterige) oplossingen (Qi et al., 2007). Het elegante van IAST is dat er per opgeloste stof maar 1 isotherm nodig is; die moet zijn bepaald zonder competitie met andere stoffen. Deze isothermen beschrijven de adsorptie van 1 stof, de competitie wordt beschreven met het IAST. Op deze manier kan het adsorptiegedrag van een willekeurig mengsel van opgeloste stoffen worden voorspeld.

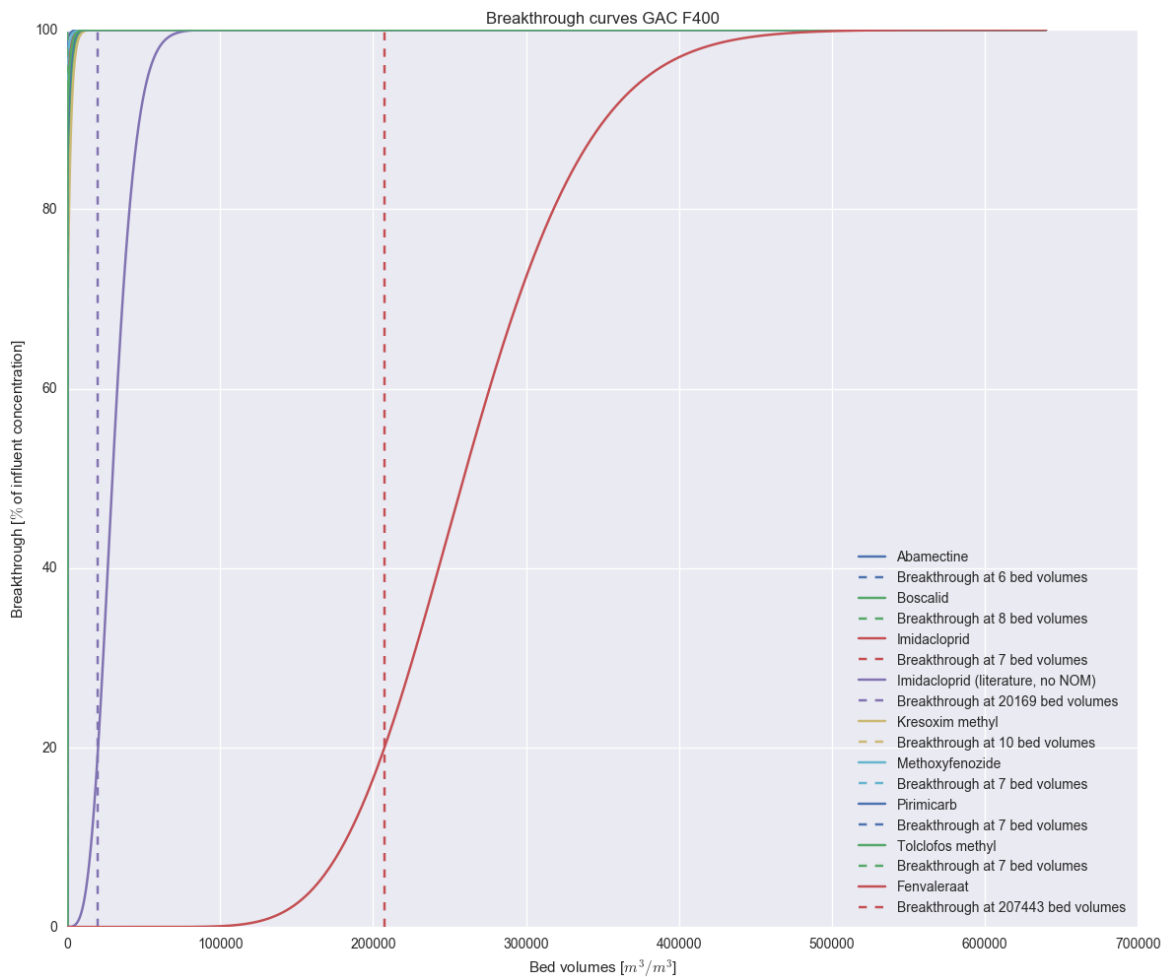
Als water met microverontreinigingen wordt gevoed aan een AKF, zal hun adsorptie dus ook onderlinge competitie ondervinden. Verder zit er in het influent bij drinkwaterzuiveringen Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) wat ook zal concurreren om adsorptieplekken. Omdat de concentraties hiervan typisch ordegrottes hoger zijn dan die van microverontreinigingen, is de competitie van een microverontreiniging met NOM dominant; de competitie met andere microverontreinigingen kan worden verwaarloosd. Dit is een populaire aanpak in de literatuur (Qi et al., 2007; Yu, 2007) en wordt ook wel IAST-EBC genoemd; hier staat EBC voor Equivalent Background Compound.

Als er simulaties met maar één opgeloste stof worden uitgevoerd, dan wordt de belading $q_{s,i}=q_{s,MV}$ bepaald aan de hand van zijn isotherm. Als er één opgeloste stof in competitie met NOM wordt gemodelleerd wordt de $q_{s,NOM}$ en $q_{s,MV}$ met behulp van IAST bepaald. De gebruikte isothermen van de microverontreiniging worden bepaald aan de hand van de output van het QSPR, voor het NOM wordt uitgegaan van een standaard NOM dat zich gedraagt naar de isotherm uit Aa, 2010.

Het model is in staat de verwijderingsefficiëntie te berekenen en, daarmee een doorbraak van de stof indien de kool verzadigd raakt. De doorbraak is gedefinieerd als $100\% - R$, met R de verwijderingsefficiëntie in procenten. In een ander project voor de glastuinbouwsector zijn Freundlich-isothermen bepaald van GAKF³ in water met een hoog gehalte aan fulvo- en humuszuren (10 mg/L), (nitraat)zouten en een cocktail aan bestrijdingsmiddelen: abamectine, boscalid, imidacloprid, kresoxim-methyl, esfenvaleraat, iprodion, methoxyfenozide, pirimicarb, pymetrozine, spinosad, en tolclofos-methyl. Uit simulaties met dit model blijkt dat er zeer snel, na enkele bedvolumina, doorbraak optreedt (Figuur 2-7). Een simulatie met een adsorptie-isothermwaarde uit literatuur (Hu et al., 1997) voor imidacloprid gemeten in water zonder organisch materiaal, toont dat doorbraak pas na ca. 20000 bedvolumina plaatsvindt. Hiermee lijkt het gehalte aan organisch materiaal waarschijnlijk de oorzaak van de instantane doorbraak van het 'tuinbouw'-water. Het model is doorgerekend met de volgende instellingen: volumestroom 0.589 m³/u, diameter kolom: 0.5 m, hoogte kolom: 1.5 m, porositeit: 0.4, korreldiameter: 1.05 mm. Dit is echter niet met zekerheid te zeggen, omdat alleen de adsorptie-isothermen van het met NOM-belaste water zijn bepaald en er geen kolomproeven zijn uitgevoerd; dit viel buiten de scope en beschikbare middelen van het project.

Merk op dat hierdoor het model niet kon worden gevalideerd. Het verdient aanbeveling om het model te toetsen op (a) parameters die de (snelheid van) massa-overdracht bepalen en (b) de geldigheid van competitie van een microverontreiniging met NOM voor verschillende stoffen. Zie verder Hoofdstuk 4.

³ Merk op dat Chemviron GAC F400-kool is gebruikt. Dit type kool is geproduceerd door het re-agglomeren van de grondstof en is nagenoeg identiek met Norit GAC 1240 (communicatie CabotCorp).



FIGUUR 2-7: DOORBRAAKCURVEN VAN VERSCHILLENDE STOFFEN IN EEN (FICTIEF) KOOLFILTER GEVULD MET CHEMVIRON GAC F400 KOOL ALS FUNCTIE VAN DE DOORLOOPTIJD UITGEDRUKT IN BEDVOLUMINA. DE VERTICALE STIPPELLIJNEN GEVEN WEER WANNEER 20% IS DOORGEBOKEN

2.2 Quantitative Structure Property Relationships (QSPRs)

Voor de ontwikkeling van de QSPRs worden een aantal stappen gevolgd:

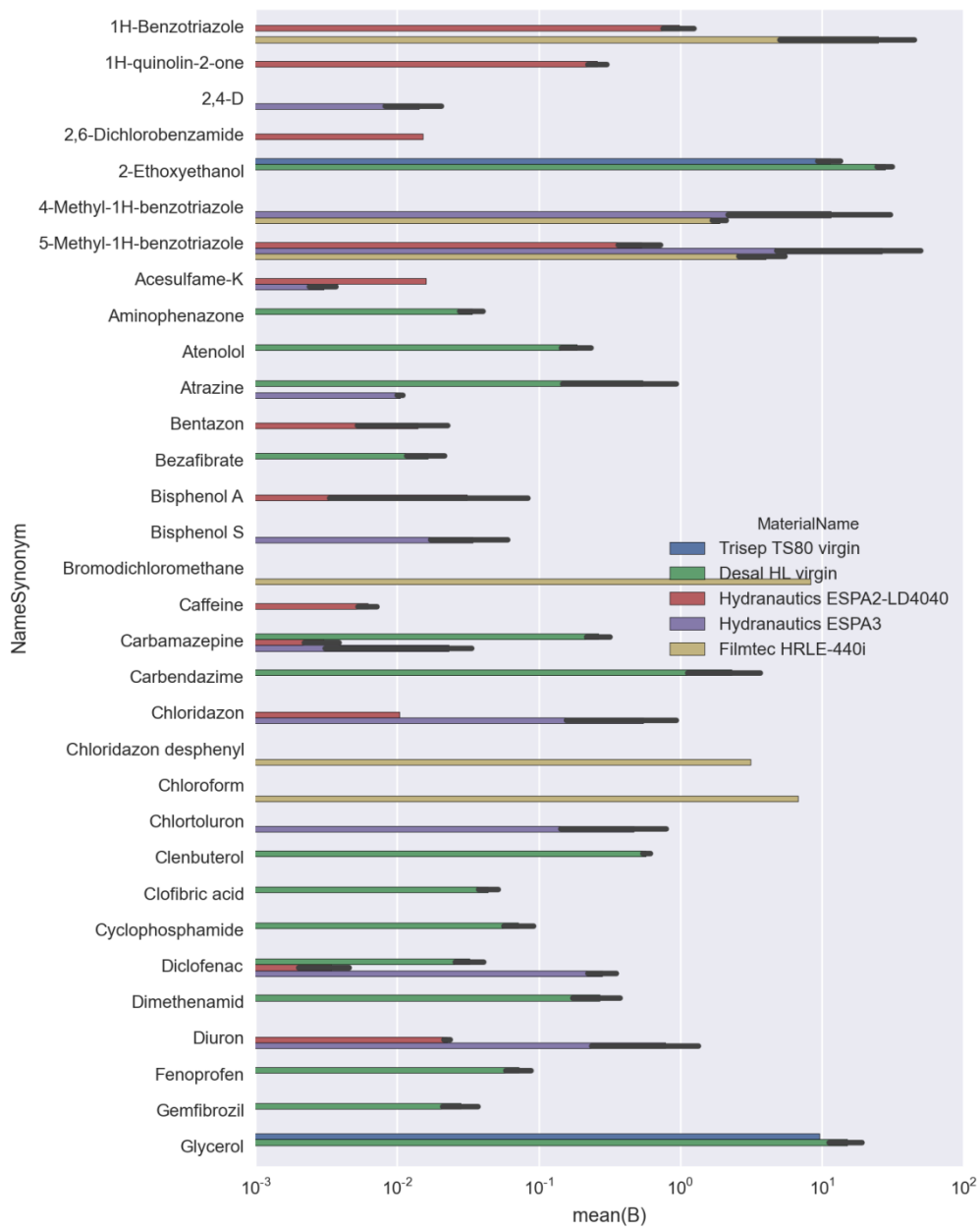
1. Bepalen van de eindpunten van verschillende stoffen, waarvoor de statistische relaties worden opgesteld. Deze worden eventueel met behulp van het procesmodel uit de metingen gehaald of direct uit literatuurgegevens.
2. Bepalen van de descriptoren. De descriptoren beschrijven de chemische eigenschappen van een stof, die met een statistisch model gekoppeld worden aan de eindpunten. De descriptoren zijn bepaald met het software pakket PaDel (Yap, 2011) en MOPAC (Stewart, 1990). Voor het pakket PaDel is een SDF file (structure data file) nodig van iedere stof als input. De SDF files zijn verkregen via de CACTUS (CADD Group Chemoinformatics Tools and User Services) web server. Voor het pakket MOPAC is MOPAC2012 gebruikt met de volgende opties: PM6 NOMM STATIC mullik GEO-OK. Voordat MOPAC is uitgevoerd zijn de SDF files geconverteerd naar MOL-bestanden (een MOL-bestand bevat informatie over atoom, verbindingen en coördinaten van het molecuul) d.m.v. het openbabel pakket (O'Boyle et al., 2011).

3. Trainen van het statistisch model. Hiervoor is het niet-lineaire Gradient Boosting Classifier (Friedman, 1999) gebruikt in de scikit-learn machine learning toolbox van Python (Pedregosa et al., 2011). Bij het trainen van het statistisch model is de data set door middel van kruisvalidatie 'at random' verdeeld in een training- en validatieset. De validatie set heeft een grootte van 25% van de stoffen. Omdat de verdeling willekeurig gebeurt wordt de verdeling en de training tien keer herhaald. De precisie waarmee de validatie set wordt voorspeld geeft een maat van de betrouwbaarheid van de QSPR. Dit kan uitgedrukt worden in een gemiddelde R^2 van de validatie set (R^2_{cv}) of de gemiddelde root-mean-squared-error ($RMSE_{cv}$) van de validatieset. De onzekerheidsbanden op het voorspelde eindpunt zijn weergegeven in een apart tabblad in de tool.

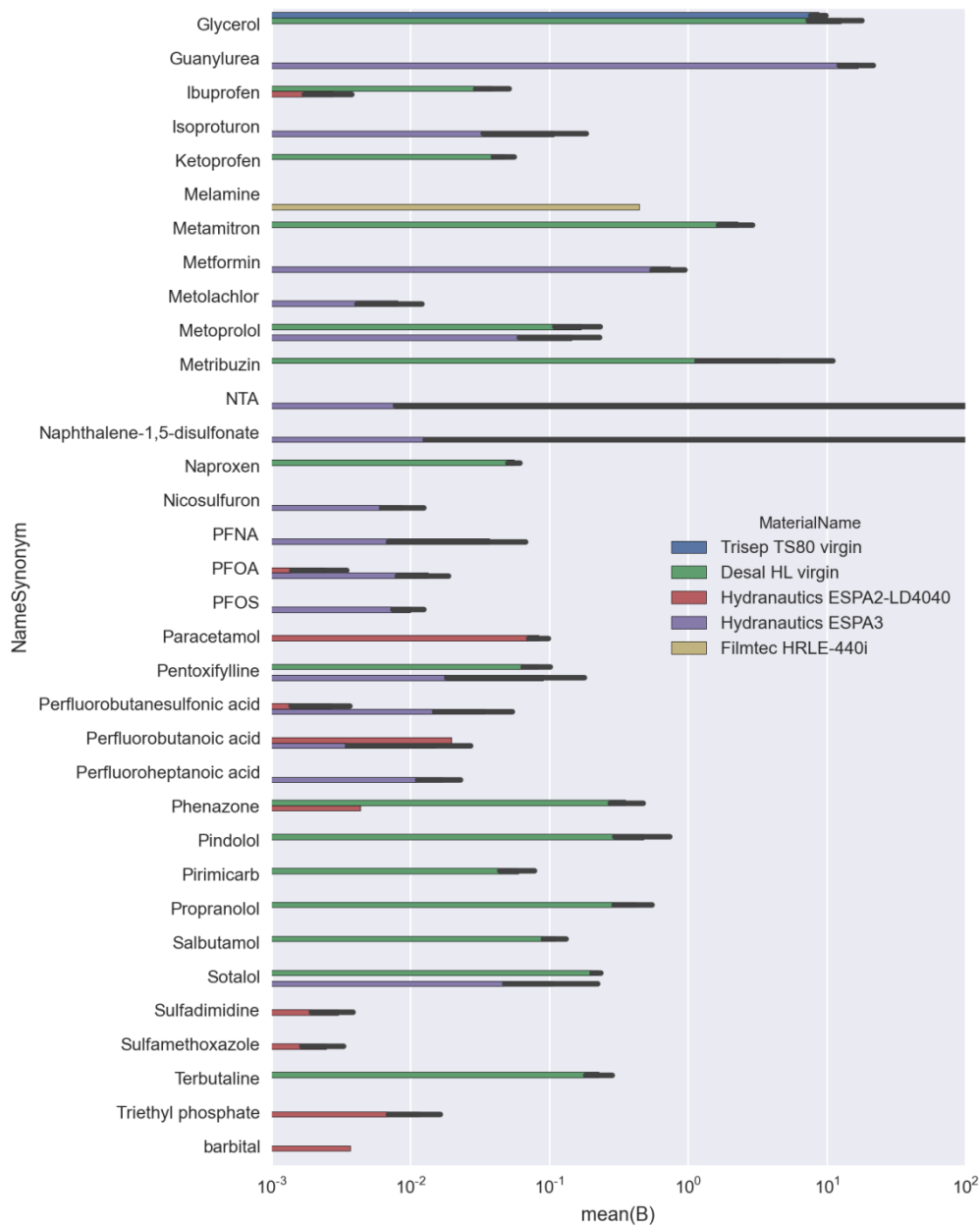
De berekende waarde van het eindpunt voor een nieuw stofje wordt vervolgens in het proces model gebruikt om de verwijdering te berekenen.

2.2.1 Omgekeerde osmose (RO)

Als eindpunt wordt de 'membraan onafhankelijke' B-waarde van een stofje gebruikt. Deze is als volgt bepaald: De gemeten retenties (onder meer uitgevoerd in BTO onderzoek (BTO 2012.025), DPWE (KWR 2014.022), promotie van Verliefde (Verliefde, 2009) en bij de waterbedrijven) in verschillende membranen zijn gebruikt om de B-waarde van diverse stoffen (~70) te bepalen. Het membraanmodel is gebruikt om een B-waarde te fitten uit de gemeten retenties. Alleen de retenties gemeten bij een recovery groter dan 10% zijn meegenomen in de fit. Bij recovery's lager dan 10% nam de B factor sterk toe bij een afname van de recovery. Boven recovery's van 10% blijft de B-waarde stabiel als functie van de recovery, op voorwaarde dat concentratie-polarisatie wordt meegenomen. Het uitgebreide model en het versimpeld model (beide met concentratie-polarisatie) geven nagenoeg dezelfde resultaten voor de gefitte B-waarde. De gefitte B-waarden zijn weergegeven in Figuur 2-8 en Figuur 2-9. Hierin valt op dat de B-waarden kunnen variëren per stof over een range van log 5. Ook kan er voor eenzelfde stof bij een ander membraan variatie optreden. De gefitte B-waarden zijn gecorrigeerd voor de B-zout van het membraan, zodat een 'membraan onafhankelijke' B-waarde wordt verkregen. Vervolgens is het logaritme genomen van de B-waarde. Hiervoor is een QSPR opgesteld. De QSPR die opgesteld is heeft een R^2_{cv} van 0.78 en een $RMSE_{cv}$ van -1.0. Dit laatste betekent dat de voorspelde B een nauwkeurigheid heeft van ongeveer 1 log.



FIGUUR 2-8 BEREKENDE B-WAARDEN VOOR DIVERSE STOFFEN EN VERSCHILLENDE MEMBRANEN (DEEL 1). DEZE B-WAARDEN ZIJN NIET GECORRIGEERD VOOR DE B-ZOUT VAN HET MEMBRAAN. DE ZWARTE BALKJES GEVEN +/- 1 STANDAARDDEVIATIE VAN DE METINGEN WEER INDIEN MEERDERE METINGEN PER STOF BESCHIKBAAR WAREN



FIGUUR 2-9 BEREKENDE B-WAARDEN VOOR DIVERSE STOFFEN EN VERSCHILLENDE MEMBRANEN (DEEL 2). DEZE B-WAARDEN ZIJN NIET GECORRIGEERD VOOR DE B-ZOUT VAN HET MEMBRAAN. DE ZWARTE BALKJES GEVEN +/- 1 STANDAARDDEVIATIE VAN DE METINGEN WEER INDIEN MEERDERE METINGEN PER STOF BESCHIKBAAR WAREN

2.2.2 Granulair actievekoolfiltratie (GAKF)

Het GACF-procesmodel als beschreven in paragraaf 2.1.2 heeft twee parameters die gerelateerd zijn aan stofeigenschappen: de overdrachtscoëfficiënt D_s en de belading q op de kool als gevolg van adsorptie. Omdat gekozen is voor een eenvoudig - maar valideerbaar - model, ligt het voor de hand om het dominante mechanisme voor verwijdering, namelijk adsorptie, te relateren aan chemische descriptoren. Vooralsnog toont de literatuur geen eenduidige oplossing om adsorptie op statistische wijze te relateren aan stofeigenschappen

en deze vervolgens te integreren in een procesmodel. Er zijn verschillende oplossingen die kunnen worden gebruikt om de verwijdering van microverontreinigingen te voorspellen:

1. **Belading** van de stof op de kool (q) die in evenwicht is met de evenwichtsconcentratie C_e . Deze aanpak is door De Ridder et al. (2010) gehanteerd voor één concentratiewaarde (1 $\mu\text{g/L}$) van de microverontreiniging. Voor het doorrekenen van de verwijdering in een GACF-installatie is dit echter onvoldoende, omdat de concentratie van de stof over de hoogte van het filterbed verschillend zal zijn.
2. **Freundlich-parameters** K_f en $1/n$. Omdat de belading veelal wordt geschreven als het resultaat van de isothermfunctie $q = K_f C_e^{1/n}$, is het in principe mogelijk om deze parameters te relateren aan stoffeigenschaften. Alleen voor K_f is deze optie verkend door McElroy (2005). Echter, omdat beide parameters sterk aan elkaar gecorreleerd zijn in de fit met evenwichtsconcentraties, is het belangrijk om beide parameters met bijvoorbeeld een multivariate regressietechniek te relateren aan stoffeigenschaften óf om een van de parameters te kennen.
3. **Water/octanol-partitiecoëfficiënt** in combinatie met een lineaire relatie tussen C_e en de **belading** q (Brasquet and Le Cloirec, 1999; Shih et al., 2003). Dit type model heeft als nadeel dat aangenomen wordt dat de relatie q en C_e lineair gekoppeld is. Voor veel stoffen geldt dat voor een bereik dat tenminste een orde grootte (van bijv. 10 tot 100 $\mu\text{g/L}$) overstijgt, dit niet het geval is – zie bijvoorbeeld de Freundlich $1/n$ -waarden in Bijlage III die voor geen enkele stof gelijk is aan 1.0.

Multivariate regressietechnieken (PLS⁴) worden ook voor QSPRs toegepast (Cramer et al., 1988; Wold et al., 2001). Nadelen van PLS zijn de gevoeligheid voor schalen van descriptoren en het vinden van ‘toevallige’ correlaties (Clark and Cramer, 1993; Cramer, 1993). PLS is in dit werk niet toegepast.

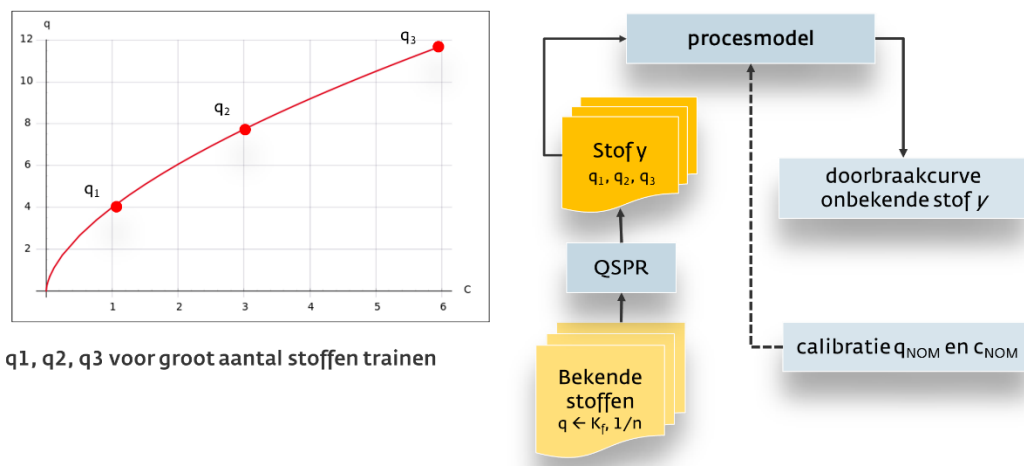
In dit werk wordt een variant van de aanpak van De Ridder et al. (2010) gehanteerd, zie een schematische weergave van het concept in Figuur 2-10. De belading q op de kool wordt voor een reeks aan evenwichtsconcentraties, i.e. $C_e = [C_{e1}, C_{e2}, C_{e3}, \dots]$, berekend aan de hand van gerapporteerde waarden van Freundlich-parameters van bekende stoffen⁵. Voor elke resulterende q_i , $i=[1,2,3,\dots]$, wordt vervolgens een statistische relatie met chemische descriptoren bepaald. Zo ontstaan er voor 5 verschillende evenwichtsconcentraties, 5 verschillende QSPRs: voor elke q dus een QSPR. Dit heeft als voordeel dat het gebruik van een multivariate regressie niet noodzakelijk is, en dat de QSPR getraind is in het chemische domein waar concentraties een bepaalde waarde hebben en waar mogelijk andere stoffeigenschaften een rol spelen dan bij andere concentratiewaarden. Het IAST-model interpoleert vervolgens de isotherm om de belading voor een specifieke concentratie te berekenen, zie ook paragraaf 2.1.2.

Het hanteren van verschillende QSPRs heeft ook een nadeel: het risico bestaat dat een QSPR bij een bepaalde concentratie niet goed gefit kan worden op de chemische descriptoren omdat deze buiten het toegestane bereik kunnen vallen, met als gevolg een onbetrouwbare predictie van q . Voor atrazine is dit deels onderzocht, zie Figuur 2-11. De figuur toont dat voor een concentratie van 4.6 $\mu\text{mol/L}$, de voorspelde waarde van q significant afwijkt van de theoretische waarde van q (bepaald met de Freundlich-isotherm). De geïnterpoleerde isotherm kan daardoor een ‘niet-gladde’ functie worden (interpolatie niet getoond in figuur). Het effect hiervan op het verwijderingsrendement van de stof behoeft verder onderzoek.

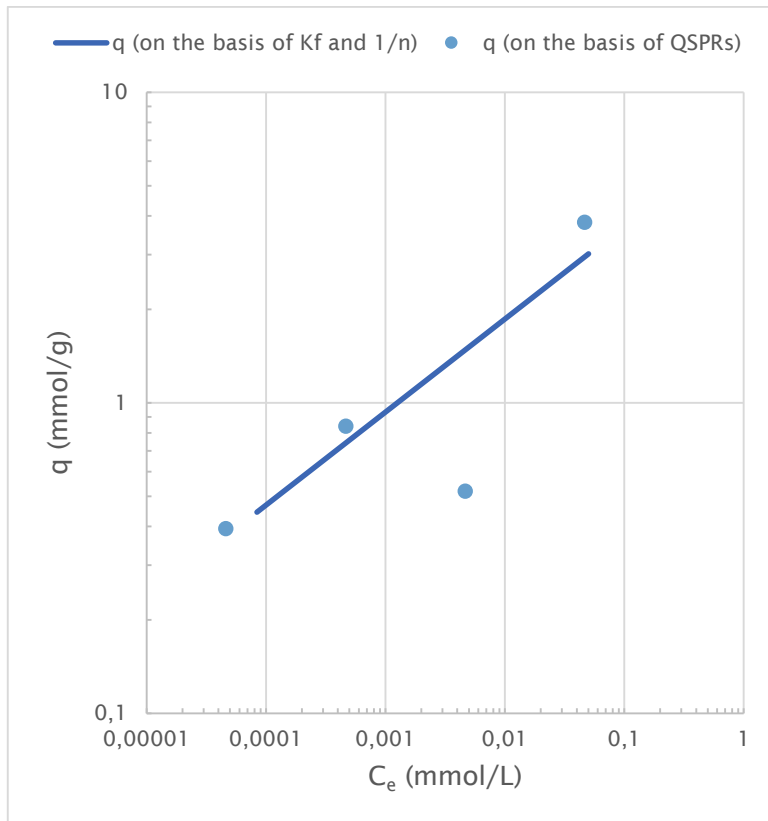
⁴ PLS: Partial least squares

⁵ Merk op dat elke isotherm kan worden gebruikt om de belading q te berekenen, zo lang de parameters bekend zijn. Langmuir, Tóth, of elk ander (niet-lineair) isotherm-model kan worden toegepast.

Concluderend: indien niet gebruik is gemaakt van multivariate regressie, bestaat het risico dat een door verschillende QSPRs gereconstrueerde isotherm niet representatief (genoeg) is voor de werkelijke situatie.



FIGUUR 2-10: TOEGEPASTE CONCEPT WAARBIJ VERSCHILLENDE QSPRS ZIJN GETRAIND MET BEKENDE BELADING q OP DE KOOL. MET IAST WORDT, O.B.V. DE REEEKS AAN c_e EN q DE ISOTHERM GERECONSTRUEERD IN HET PROCESMODEL, REKENING HOUDEND MET HET GEHALTE AAN NOM EN DE (BEKEND VERONDERSTELDE) BELADING VAN NOM OP DE KOOL.



FIGUUR 2-11: UITKOMSTEN VAN DE QSPRS (BLAUWE PUNTEN) VOOR DE BELADING VAN ATRAZINE (VERTICALE AS) OP ACTIEVEKOOL OP BASIS VAN VERSCHILLENDE EVENWICHTSCONCENTRATIES (HORIZONTALE AS) VERGELEKEN MET DE FREUNDLICH-ISOTHERM (DOORGETROKKEN LIJN).

3 Werking demo-applicatie AquaPriori

In dit hoofdstuk wordt toegelicht hoe de AquaPriori software gebruikt kan worden. Technische details over de achterliggende software architectuur zijn opgenomen in Bijlage II.

3.1 Beknopte handleiding

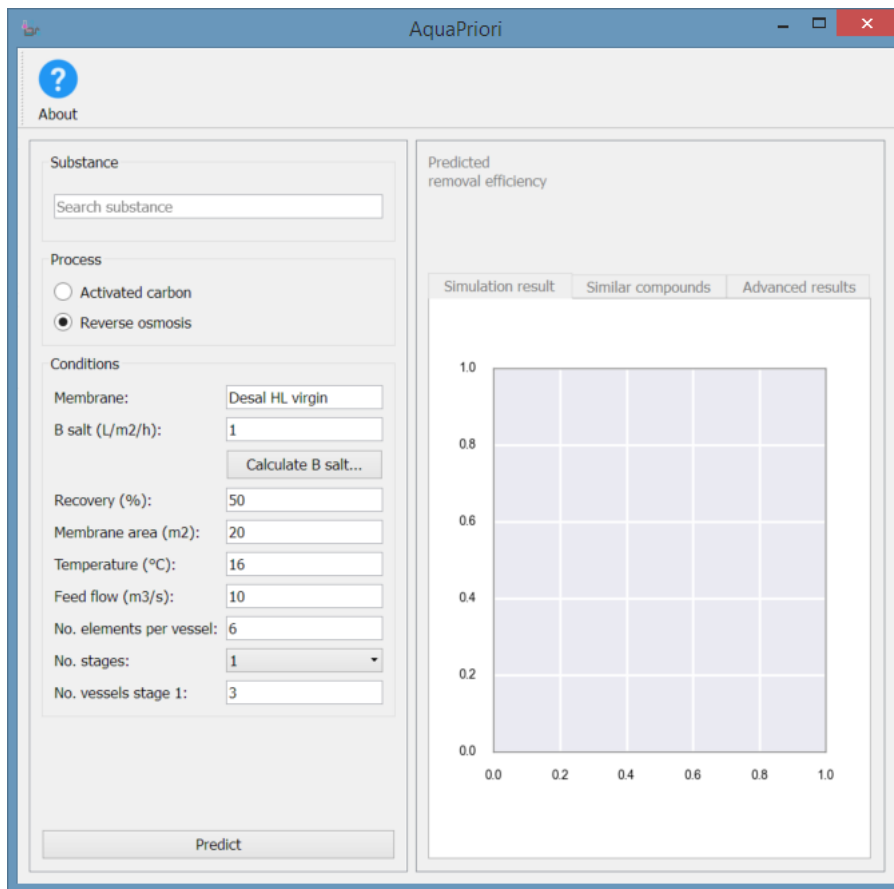
3.1.1 Installatie

Het programma is als zip-archief te downloaden. Installatie is niet nodig. Volg de volgende stappen om het programma op een computer te gebruiken:

1. Pak het zip-archief uit.
2. Verplaats de map uit het zip-archief naar de gewenste locatie op de computer (bijvoorbeeld C:\Program Files (x86)\AquaPriori).
3. Kopieer de snelkoppeling 'AquaPriori' uit het zip-archief naar het Bureaublad.
4. Start de applicatie door te dubbelklikken op de snelkoppeling.

3.1.2 Hoofdscherm

Na het starten van AquaPriori verschijnt het hoofdscherm. Dit scherm is opgebouwd uit twee panelen. In het linkerpaneel kan een gebruiker aangeven welke stof en procescondities gesimuleerd moeten worden. Na een druk op de knop 'Predict' verschijnen de modelresultaten in het rechterpaneel. In de verschillende tabbladen van dit paneel kan een gebruiker diverse resultaten van de simulatie opvragen (zie Figuur 3-1).



FIGUUR 3-1: HOOFDSCHERM VAN AQUAPRIORI, WAARBIJ HIER OMGEKEERDE OSMOSE (RO) IS AANGEVINKT.

3.1.3 Opties RO-model

De volgende parameters moeten worden opgegeven voor het RO model:

Naam parameter in de interface	Beschrijving
Membrane	Membraantype, deze wordt gebruikt om de B-zout te bepalen. Daarnaast kan de B-zout handmatig opgegeven worden door de resultaten van gemeten zoutretenties in te voeren
B salt	B-factor voor zout
Recovery	Recovery van de membraaninstallatie
Membrane area	Membraanoppervlakte per element
Temperature	Temperatuur
Feed flow	Debiet van voedingsstroom
No. elements per vessel	Elementen per drukvat
No. stages	Aantal stages
No. vessels stage 1	Aantal drukvaten per stage

De combinatie van recovery, membraanoppervlakte, volumestroom van de voeding en de configuratie bepaalt de membraanflux. Nadat een stof is ingevoerd en een berekening voor dat stofje is uitgevoerd, wordt een grafiek getoond van de retentie van het stofje als functie van de recovery. De recovery wordt dan aangepast d.m.v. de flux.

3.1.4 Opties GAKF-model

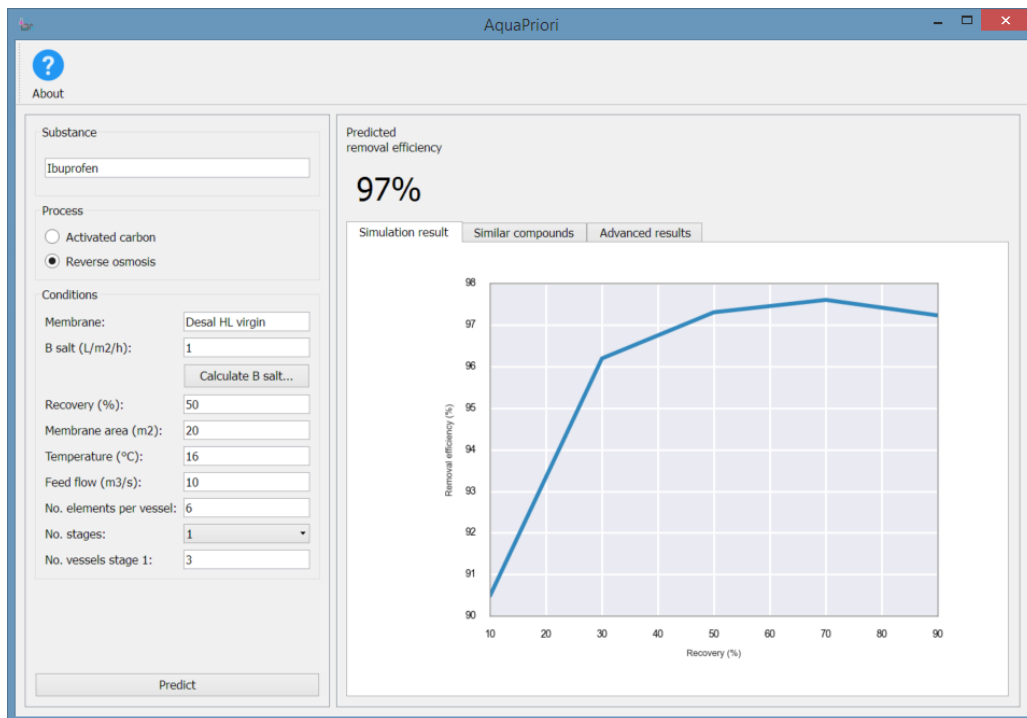
De volgende parameters moeten worden opgegeven voor het GAKF-model:

Naam parameter in de interface	Beschrijving
Bed surface area	Bedoppervlak
Flowrate	Debiet
Bed porosity	Bedporositeit
Particle size	Hydraulische deeltjesdiameter
Bed height	Bedhoogte
Bed volumina to simulate	Het aantal te simuleren bedvolumes, gerekend zonder actieve kool (empty bed volumes)
Bed volumina set for removal	Het aantal (lege) bedvolumes waarvoor de verwijderingsrendement wordt bepaald
Concentration at inlet, compound	Concentratie van de microverontreiniging aan de inlaat
Concentration at inlet, NOM	Concentratie Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) aan de inlaat

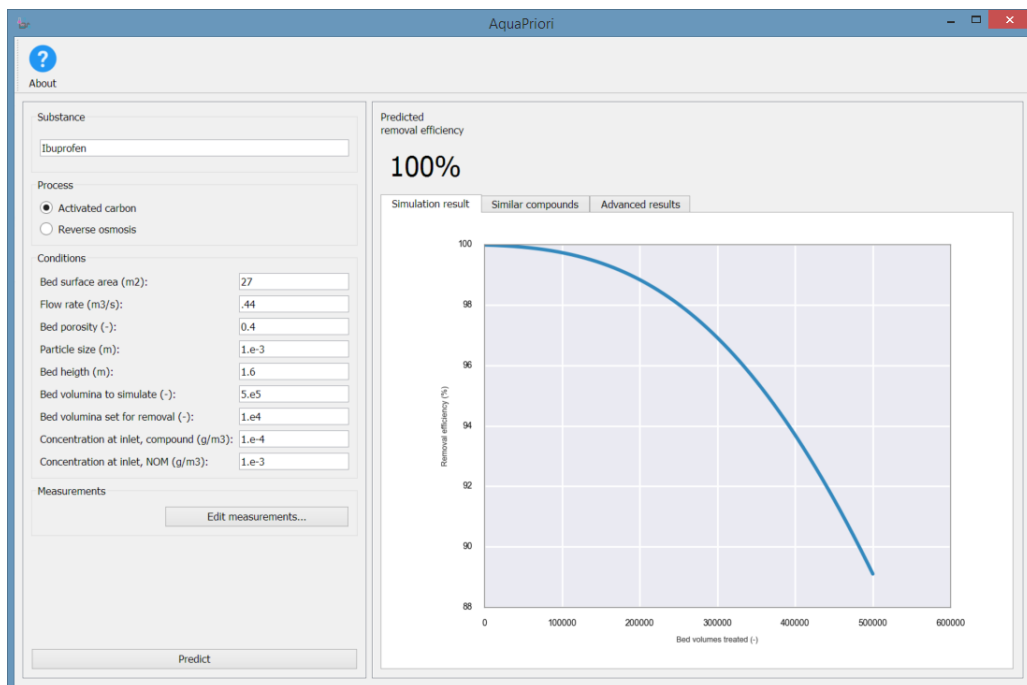
Verder kan met de knop 'Edit Measurements' gemeten waarden worden toegevoegd. Deze worden dan met de simulatiedata weergegeven in de grafiek op het tabblad 'Simulation result' (zie 3.1.5)

3.1.5 Tabblad 'Simulation result'

Na het uitvoeren van een modelvoorspelling, middels de 'predict' knop, worden de tabbladen in het rechterpaneel actief. In het tabblad 'Simulation result' wordt, indien RO als zuiveringsproces is geselecteerd, de relatie weergegeven tussen de recovery en het verwijderingsrendement (zie Figuur 3-2). Indien GAKF is geselecteerd als proces, dan wordt in dit tabblad de relatie tussen het aantal bedvolumina en het verwijderingsrendement weergegeven (Figuur 3-3).



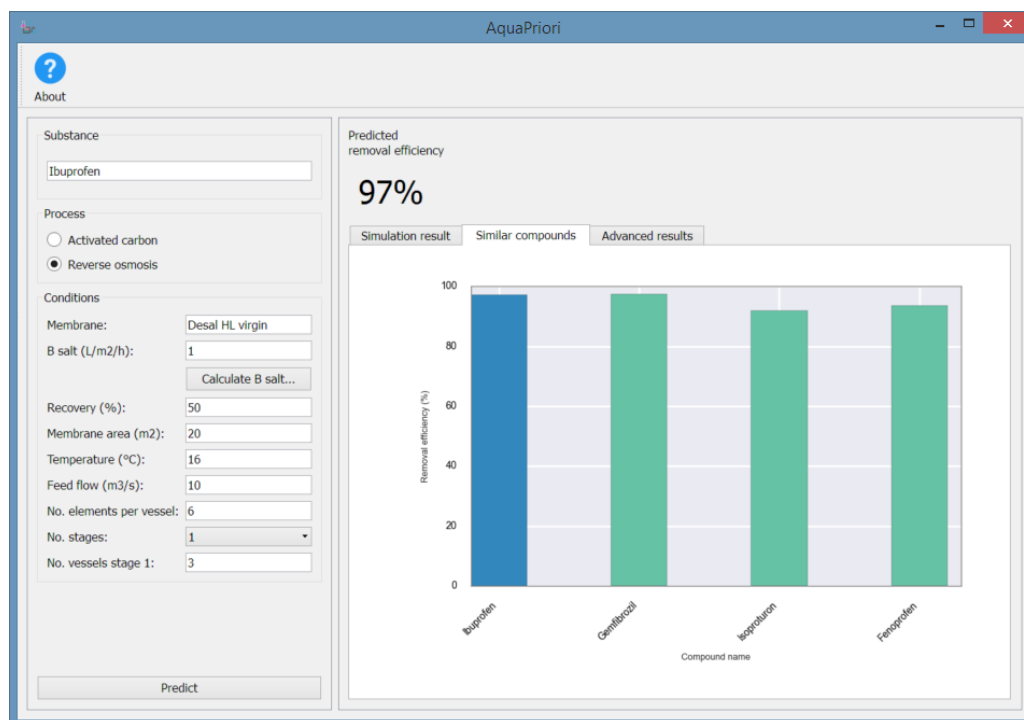
FIGUUR 3-2: SIMULATIERESULTAAT VOOR RO, INDIEN IBUPROFEN IS GESELECTEERD EN DE STANDAARD RO-STACK CONFIGURATIE IS GEBRUIKT. MET 'MEMBRANE AREA' WORDT MEMBRAANOPPERVLAK PER ELEMENT BEDOELD.



FIGUUR 3-3: SIMULATIERESULTAAT VOOR EEN HOOGBELASTE AKF, INDIEN IBUPROFEN IS GESELECTEERD VOOR DE (STANDAARD MEEGELIVERDE) PROCESCONDITIES.

3.1.6 Tabblad 'Similar compounds'

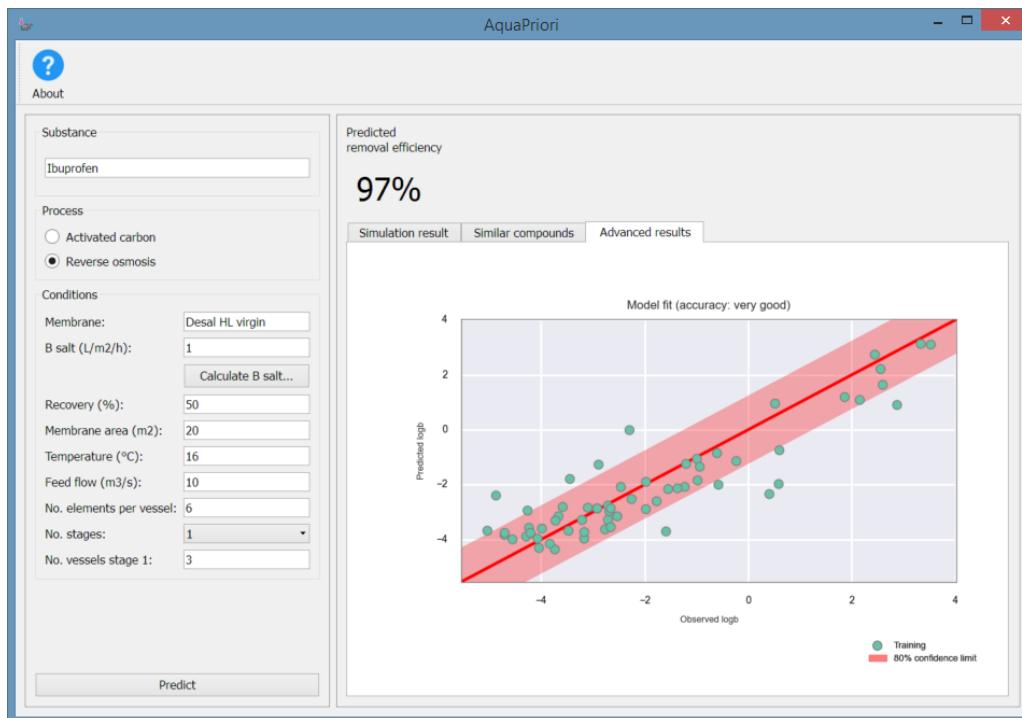
In dit tabblad (Figuur 3-4) wordt een overzicht gegeven van stoffen die, op basis van stoffeigenschappen, gelijk zijn op de te simuleren stof die een gebruiker heeft opgegeven in het linkerpaneel. De gelijkende stoffen betreffen stoffen die in de meetset voorkomen, dus waarvan de procesparameter uit de literatuur bekend is of uit bestaande metingen is gehaald. Van deze gelijkende stoffen wordt in een staafdiagram weergegeven wat het verwachte verwijderingsrendement is. Met deze informatie kan een gebruiker inschatten hoe gelijkende stoffen, die wel gemeten zijn, verwijderd worden in het zuiveringsproces.



FIGUUR 3-4: TABBLAD 'SIMILAR COMPOUNDS'. DIT TABBLAD LAAT DE PREDICTIE VAN DE VERWIJDERING ZIEN (BLAUWE STAAF) EN DE GELIJKENDE STOFFEN IN DE MEETSET.

3.1.7 Tabblad 'Advanced results'

Voor gebruikers die geïnteresseerd zijn in de nauwkeurigheid van de modelvoorspelling en details rondom de trainingsresultaten van het model is aanvullende informatie te vinden in het tabblad 'Advanced results'. Voor elke QSPR wordt in dit tabblad een grafiek weergegeven die voor een set aan gemeten stoffen laat zien wat de gerapporteerde endpoint is ($\log b$ of q), ten opzichte van de QSPR-voorspelling van de endpoint, zie Figuur 3-5. Idealiter is de modelvoorspelling gelijk aan de meting (weergegeven middels rode de 1:1 lijn). Bij het GAFK-model is sprake van 5 QSPR's (elk voor een verschillende belading van de kool), waardoor in totaal ook 5 grafieken weergegeven worden bij dit proces. Het cijfer in de beladingsterm q_i , etc... refereert naar de concentratie ($\mu\text{g/L}$) waarmee de kool in evenwicht is. In elke grafiek is een 80%-betrouwbaarheidsinterval weergegeven (twee keer een aangenomen waarschijnlijkheidswaarde van 10% dat het model niet juist is), deze geeft weer wat de kans is dat bij een repeterende steekproef met het QSPR-model (bijvoorbeeld met een stofje meer of minder in de trainingset), de predictie van de eigenschap ($\log b$ voor RO of q voor AKF) daadwerkelijk ook binnen deze bandbreedte ligt. Deze band is gebaseerd op de Root Mean Squared Error (RMSE) van het model, ten opzichte van de 1:1 lijn vermenigvuldigd met een factor 1.28, de z-score voor een normaalverdeling met aan beide kanten (two tail) een waarschijnlijkheid van 10% dat een voorspelde waarde buiten deze bandbreedte valt.



FIGUUR 3-5: TABBLAD 'ADVANCED RESULTS', WAARIN DE DATASET ACHTER DE QSPR VOOR LOG(B), ALS OOK EEN 80%-BETROUWBAARHEIDSINTERVAL WORDT GETOOND.



FIGUUR 3-6: TABBLAD 'ADVANCED RESULTS', WAARIN DE DATASET ACHTER DE QSPR VOOR q1, q10, q100, q1000, EN q10000, ALS OOK EEN 80%-BETROUWBAARHEIDSINTERVAL WORDT GETOOND. HET CIJFER ACHTER q REFEREERT NAAR DE CONCENTRATIE ($\mu\text{g/L}$) WAARMEE DE KOOL IN EVENWICHT IS. MERK OP DAT DE LOG-WAARDE VAN q IS UITGEZET.

4 Conclusies en aanbevelingen

4.1 Conclusies

Het TKI-project heeft een demo software-applicatie opgeleverd die met behulp van hybride QSPR-procesmodellen de verwijderingsbijdrage van een in water opgeloste microverontreiniging door omgekeerde osmose (RO) en granulair actiefkoolfiltratie (GAKF) *a priori* kan voorspellen. De applicatie geeft inzicht in het verwijderingsrendement van de ingevoerde stof, in vergelijkbare gemeten stoffen en de prestaties van de QSPR. Daartoe is een gebruikersinterface (de frontend) ontwikkeld, waarbij een communicatielaag zorgt voor het afhandelen van de invoer door de gebruiker en het starten van de simulaties. De achterkant (backend) van de applicatie is een modellaag met daarin een QSPR-procesmodel en een database waarin vooraf berekende stofeigenschappen, (proces)condities, materialen (membranen en koolsoorten) en brongegevens (metingen en literatuurwaarden) zijn opgeslagen. Op basis van ca. bekende 60 stof-membraancombinaties en ca. 100 adsorptie-isothermen, kan de applicatie het verwijderingsrendement voor elke willekeurige stof in de databank van ca. 2500 stoffen bepalen.

Daarnaast volgen voor het RO- en AKF-proces de volgende conclusies:

- **RO:** voor RO gaat de tool uit van een procesmodel op basis van A en B factoren. De A en B factoren geven de doorlatendheid van het membraan weer voor water (A) en een specifieke stof (B). Met behulp van de QSAR wordt voor een nieuwe stof de B factor voorspeld. Daarnaast worden in de tool procescondities zoals voedingsdebiet, recovery, temperatuur, membraanoppervlakte en membraanconfiguratie opgegeven om met behulp van een procesmodel tot een retentie van een stof te komen. Verschillende membranen kunnen meegenomen worden door de berekende B-factor te schalen met een B-factor voor zout. Deze factor kan aan de hand van leveranciergegevens (een groot aantal membranen van diverse leveranciers zijn al beschikbaar in de tool) of bepaald uit eigen metingen worden ingevoerd en gebruikt.
- **AKF:** voor AKF gaat de tool uit van een 1D-procesmodel⁶ van pure convectie met een negatieve bronterm om de adsorptie te beschrijven. De belading aan het oppervlakte van de korrels wordt bepaald aan de hand van isothermen die zijn gebaseerd op QSPR's. De gebruiker kan verschillende procescondities opgeven zoals voedingsdebiet en hydraulische korreldiameter. De procescondities samen met de QSPR's stelt de tool in staat om de doorbraakcurve van een onbekende stof te modelleren voor een gegeven procesconditie. Competitie tussen de adsorptie van microverontreinigingen en NOM wordt gemodelleerd met IAST. Doordat er ook metingen ingevoerd kunnen worden, kan aan de hand van een bekende stof de concentratie van NOM zo worden afgesteld dat simulaties en metingen overeenkomen. Met deze waarde van NOM kan dan een voorspelling van de verwijdering van onbekende microverontreinigingen worden gedaan.

4.2 Aanbevelingen

De focus van dit werk is geweest: het ontwikkelen van een demo software-applicatie die het verwijderingsrendement van nog niet in de zuivering gemeten stoffen *a priori* kan bepalen.

⁶ 1D-procesmodel betekent hier een procesmodel die rekening houdt met één dimensie in de ruimte (hier de bedhoogte) en daarnaast veranderingen in de tijd (bedvolumina).

Naast software-ontwikkeling, is veel aandacht gegaan naar het ontwikkelen van statistisch (QSPR-)gereedschap, modelontwikkeling en -validatie. Beide aspecten hebben naast kennis, ook vragen en aanbevelingen opgeleverd:

- de tool kan toegankelijker worden gemaakt voor gebruikers, met betere mogelijkheden tot validatie en beheer door het gebruik van een gecentraliseerde en webportaal (*meer gebruiksgemak en mogelijkheden*);
- het principe laat *verbreding* naar andere zuiveringsprocessen toe, en tenslotte,
- hoe kunnen modelresultaten betrouwbaarder en accurater worden bepaald het analyseren en evalueren van de modelresultaten, als ook het valideren ervan (*verdieping*).

Deze drie aspecten zijn in Bijlage IV nader uitgewerkt.

5 Literatuur

- Aa, L.T.J. van der, Rietveld, L.C., Dijk, J.C. van, 2010. Simultaneous removal of natural organic matter and atrazine in biological granular activated carbon filters: model validation, in: IWASpecialistConference'Water Wastewater Treatment Plants Towns Communities XXI Century Technologies, Design Operation. Moscow, Russia, pp. 2-4.
- Brasquet, C., Le Cloirec, P., 1999. QSAR for organics adsorption onto activated carbon in water: What about the use of neural networks? *Water Research* 33, 3603-3608.
- Caliman, F.A., Gavrilescu, M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment—a review. *CLEAN—Soil, Air, Water* 37, 277-303.
- Clark, M., Cramer, R.D., 1993. The probability of chance correlation using partial least squares (PLS). *Molecular Informatics* 12, 137-145.
- Cramer, R., 1993. Partial least squares (PLS): its strengths and limitations. *Perspectives in Drug Discovery and Design* 1, 269-278.
- Cramer, R.D., Bunce, J.D., Patterson, D.E., Frank, I.E., 1988. Crossvalidation, bootstrapping, and partial least squares compared with multiple regression in conventional QSAR studies. *Molecular Informatics* 7, 18-25.
- De Ridder, D., Villacorte, L., Verliefde, A., Verberk, J., Heijman, S., Amy, G., Van Dijk, J., 2010. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water research* 44, 3077-3086.
- Friedman, J.H., 1999. Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine. IMS 1999 Reitz Lecture.
- Hofman-Caris, R.C.M., C.M. de Jong, B.A. Wols, E.R. Cornelissen, T.L. ter Laak, 2012, Dealing with pharmaceuticals, in drinking water production, BTO 2012.025.
- Hofs, B., P. Baggelaar, D. Harmsen, W. Siegers. 2012. Robuustheid zuiveringen DPW 2012-2013 zomer en winter, KWR 2014.022
- Houtman, C.J., 2010. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *Journal of Integrative Environmental Sciences* 7, 271-295.
- Hu, J.-Y., Aizawa, T., Magara, Y., 1997. Evaluation of adsorbability of pesticides in water on powdered activated carbon using octanol-water partition coefficient. *Water Science and Technology* 35, 219-226.
- McElroy, J., 2005. Adsorption of substituted aromatic compounds by activated carbon: a mechanistic approach to quantitative structure activity relationships.
- Milieuwetenschappen Leiden, Centrum voor, Rijkswaterstaat, n.d. Atlas bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater.
- Moermond, C.T.A., Smit, C.E., Van Leerdam, C.A., Aa, Van der N.G.F.M., Montforts, M.H.M.M., 2016. Geneesmiddelen en waterkwaliteit, RIVM-rapport 2016-0111.
- Myers, A.L., b, Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal* 11, 121-127.
- O'Boyle, N.M., Banck, M., James, C.A., Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G.R., 2011. Open Babel: An open chemical toolbox. *Journal of Cheminformatics* 3, 33.
- Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Dubourg, V., Vanderplas, J., Passos, A., Cournapeau, D., Brucher, M., Perrot, M., Duchesnay, E., 2011. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research* 12, 2825-2830.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 1999. Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. *Water Research* 33, 1209-1219.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 2000. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. *Carbon* 38, 1423-1436.
- Qi, S., Schideman, L., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L., Campos, C., 2007. Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Research* 41, 440-448.
- Rietveld, L.C., Vet, W. de, 2009. Dynamic modeling of bentazon removal by pseudo-moving-bed granular activated carbon filtration applied to full-scale water treatment. *Journal of Environmental Engineering* 135, 243-249.
- Shih, T., Wangpaichitr, M., Suffet, M., 2003. Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water. *Water research* 37, 375-385.
- Smit, C.E., Kalf, D.E., 2014. Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater. RIVM.

- Snoo, G.R. de en Vijver, M.G. Bestrijdingsmiddelen en waterkwaliteit. Universiteit Leiden, Centrum voor Milieuwetenschappen (CML), 2012. Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S., 1988. Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH).
- Spiegler, K.S., Kedem, O., 1966. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination* 1, 311-326.
- Stewart, J.J.P., 1990. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* 4, 1-103.
- Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Petrik, L.F., 2013. A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water, Air, & Soil Pollution* 224, 1770.
- Verliefde, A., 2009. Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO), PhD thesis, TUDelft
- Vries, D., Wols, B., Voogt, P. de, 2013. Removal efficiency calculated beforehand: QSAR enabled predictions for nanofiltration and advanced oxidation. *Water Science & Technology: Water Supply* 13, 1425-1436.
- Wold, S., Sjöström, M., Eriksson, L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 58, 109-130.
- Wols, B., Vries, D., 2012. On a QSAR approach for the prediction of priority compound degradation by water treatment processes. *Water Science & Technology* 66, 1446-1453.
- Yap, C.W., 2011. PaDEL-descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints. *Journal of Computational Chemistry* 32, 1466-1474.
- Yu, Z., 2007. Analysis of Selected Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds and their Removal by Granular Activated Carbon in Drinking Water Treatment.

Bijlage I Reflectiecoëfficiënten voor RO model

The reflection coefficient was defined as the degree of imperfection of an osmotic membrane by Staverman in 1951 (Spiegler and Kedem, 1966). From a short literature review the following results have been obtained (Table 1).

TABLE 1 REFLECTION COEFFICIENTS FOR NF/RO MEMBRANES FROM LITERATURE

Solute	Membrane		Scale	Reflection coefficient	Remarks	Reference
	Manufacturer	Type				
NaCl	Filmtec	FT-30	lab	99,4%	C _f variable	Urama et al, 1997
NaCl	Toray	TM710	4-inch	99,3%	pH variable (6,2-10,9)	Fernanda Chillon Arias et al, 2011
NaCl	Hydranautics	ESPA2	4-inch	95,3%	pH variable (6,2-10,9)	Fernanda Chillon Arias et al, 2011
NaCl	Filmtec	BW30	4-inch	99,3%	pH variable (6,2-10,9)	Fernanda Chillon Arias et al, 2011
NaCl	Filmtec	BW-30	lab	100%	Membrane variable	Gupta et al, 2007
NaCl	Filmtec	NF-255	lab	67%	Membrane variable	Gupta et al, 2007
MgCl ₂ .6H ₂ O	Filmtec	NF-255	lab	97%	Membrane variable	Gupta et al, 2007
MgSO ₄	Filmtec	NF-255	lab	100%	Membrane variable	Gupta et al, 2007
Na ₂ SO ₄	Filmtec	NF-255	lab	100%	Membrane variable	Gupta et al, 2007
Nitrobenzene	Filmtec	FT-30	lab	60,3%	C _f variable	Urama et al, 1997
B	Toray	TM710	4-inch	61%-100%	pH variable (6,2-10,9)	Fernanda Chillon Arias et al, 2011
B	Hydranautics	ESPA2	4-inch	45%-100%	pH variable (6,2-10,9)	Fernanda Chillon Arias et al, 2011
B	Filmtec	BW30	4-inch	79%-100%	pH variable (6,2-10,9)	Fernanda Chillon Arias et al, 2011

Reflection coefficients depend on membrane type, solute type and experimental scale. The reflection coefficient of NaCl was >95% for different RO membranes found from different literature sources. The reflection coefficient of NaCl was 67% for one NF membrane found in literature.

The reflection coefficients for different bivalent ions were found to be higher (> 97%) than for monovalent ions (67%) for the NF membrane (Gupta et al, 2007).

The reflections coefficients of nitrobenzene and boron was lower than for NaCl, and in the case of boron was strongly dependent on the pH (Fernanda Chillon Arias et al, 2011).

References

- Baker, J.W., Membrane Technology and Applications (2004) 2nd Ed. John Wiley, New York.
- Fernanda Chillón Arias, M., Bru, L.V.I., Rico, D.P., Galvañ, P.V. Kinetic behaviour of sodium and boron in brackish water membranes (2011) Journal of Membrane Science, 368 (1-2), pp. 86-94.
- Gupta, V.K., Hwang, S.-T., Krantz, W.B., Greenberg, A.R. Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous salt solutions using irreversible thermodynamics (2007) Desalination, 208 (1-3), pp. 1-18.

- Spiegler, K.S., Kedem, O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes (1966) *Desalination*, 1 (4), pp. 311-326.
- Urama, R.I., Mariñas, B.J. Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane (1997) *Journal of Membrane Science*, 123 (2), pp. 267-280.

Bijlage II Software-architectuur

Onder de motorkap

AquaPriori is een Windows applicatie, ontwikkeld in de programmeertaal Python. Onder de motorkap heeft de applicatie de volgende kenmerken:

1. **Qt als interface-raamwerk.** In de loop der jaren heeft Qt, een software-ontwikkelbibliotheek voor grafische interfaces, zich bewezen als een stabiel raamwerk voor gebruikersinterfaces. Het raamwerk is te gebruiken op alle gangbare besturingssystemen (Windows, Mac en Linux) en biedt een 'native look-and-feel' op elk platform.
2. **Model-view-controller (MVC) en object georiënteerde code als voornaamste architectuurprincipes.** MVC is momenteel de standaard architectuur voor diverse typen software met een grafische interface. Door hiervan gebruik te maken wordt de code eenvoudig leesbaar voor een ieder die de programmacode wil doorgronden. Bovendien biedt dit flexibiliteit voor eventuele toekomstige uitbreidingen: er kunnen in een later stadium eenvoudig andere interfaces aan het programma toegevoegd worden en wijzigingen aan de database zullen geen invloed hebben op ieder onderdeel van de code, maar slechts aan een klein deel. In Figuur II-1 wordt de samenhang in de MVC-architectuur schematisch toegelicht.
3. **Relationele database.** Data wordt door AquaPriori weggeschreven in een meegeleverde database van het type SQLite, een lichtgewicht relationeel databasesysteem die gebruik maakt van de databasetaal SQL.
4. **Database-onafhankelijke datakoppeling.** Door gebruik te maken van het pakket SQLAlchemy is de applicatie in essentie onafhankelijk van het type database dat is gebruikt. Met vrijwel dezelfde code kan de SQLite-database ingeruild worden voor MariaDB, PostgreSQL of een willekeurig ander relationeel databasesysteem. Dit biedt flexibiliteit richting de toekomst.
5. **Object-Relational Mapping.** Programmacode is aan de database gekoppeld middels een Object Relational Mapper⁷ (ORM), uit het Python pakket "SQLAlchemy". Met deze ORM is het mogelijk om tabeldata in relationele databasesystemen eenvoudig te vertalen naar objecten in het geheugen. Dit zorgt voor compacte code (geen uitgebreide SQL-statements⁸) en logische ont koppeling van programmacomponenten (naamswijziging in de database werkt slechts door op één locatie in de code, en niet in de hele applicatie). Verder biedt de SQLAlchemy ORM de mogelijkheid aan een gebruiker om interacties ongedaan te maken en bevat het ingebouwde beveiliging tegen databasecorruptie (lees- en schrijffouten).

MVC – scheiding der machten bij software

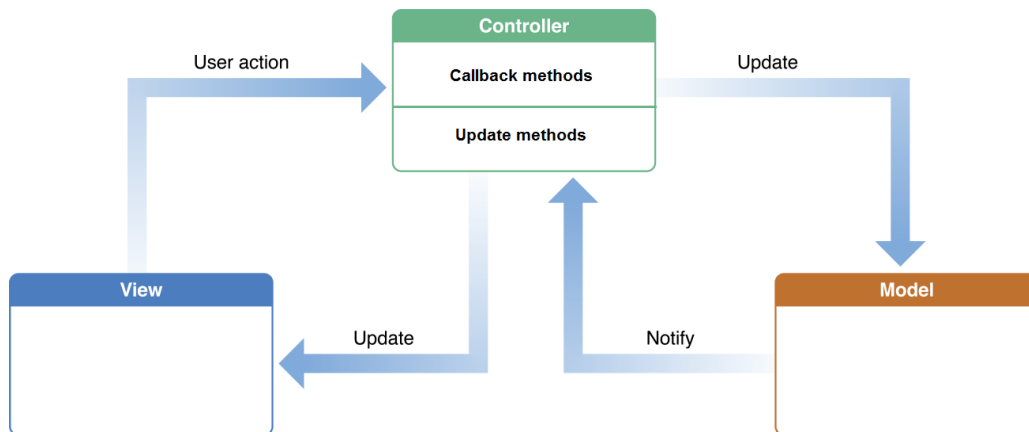
De zogenaamde Model-View-Controller architectuur is een ontwerppatroon voor software met een grafische schil. Achterliggende gedachte achter dit ontwerppatroon is dat de broncode van dergelijke software in de delen is in drie categorieën: modellen, views en controllers:

⁷ Een Object Relational Mapper (ORM) vertaalt programmacode (in dit geval in Python) automatisch naar database-bevragingen ('queries'). Dit komt de leesbaarheid van de programmacode ten goede.

⁸ SQL staat voor 'Standard Query Language', een programmeertaal waarmee informatie opgevraagd kan worden uit relationele (tabel-georiënteerde) databasesystemen.

1. Modellen vormen de feitelijke datastructuur of databases en alle daar toebehorende functies of methoden. Typische modelfuncties zijn bedoelt voor het ophalen, wegschrijven en updaten van informatie in de database, maar ook voor het uitvoeren en weergeven van modelsimulaties in de letterlijke zin van het woord.
2. Views zijn de grafische weergaves van de onderliggende informatie die een gebruiker te zien krijgt zoals een scherm met knoppen, invoervelden en zoekvensters. Voor een programma zijn typisch functies nodig die 'views' aanmaken, functies die de 'views' updaten en functies die 'views' weer kunnen sluiten.
3. Controllers zitten tussen de modellen en de views in. Deze functies worden aangeroepen als een gebruiker op een knop drukt, of als er iets veranderd in de database. Als zodanig haalt een controller de meest actuele informatie op uit de beschikbare modellen, doet het hier berekeningen mee, schrijft eventuele uitkomsten van deze berekeningen terug naar het model, waarna tot slot de view weer geüpdate dient te worden.

Samenhang tussen de genoemde componenten is weergegeven in Figuur II-1.



FIGUUR II-1: MVC-ONTWERPPATROON. ACTIES VAN EEN GEBRUIKER IN EEN VIEW 'TRIGGEREN' DE CONTROLLER, DIE VERVOLGENS DE DAARUIT VOORTVLOEIENDE WIJZIGINGEN DOORVOERT IN HET MODEL. ALS HET MODEL WIJZIGT, WORDT DE CONTROLLER HIERVAN OP DE HOOGTE GESTELD, WAARNA DEZE DE VIEW BIJWERKT MET DE NIEUWSTE INFORMATIE.

Bijlage III Freundlich-parameters

Naam van stof	Kf	Referentie	Watermatrix	1/n	pH
-	(ug/g)(L/ug) ^{1/n}		-	-	-
cis-1,2-Dichloroethene	151	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.70	6
Trichloroethylene	3390	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.42	6
Tetrachloroethene	10400	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.46	6
Bromoform	1800	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.56	6
Chloroform	284	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.53	6
1, 2-Dibromoethane	1790	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.48	6
Chlorodibromomethane	1270	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.52	6
cis-1,2-Dichloroethene	180	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.64	6
Trichloroethylene	2850	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.39	6
Tetrachloroethene	7520	Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)	MilliQ	0.50	6
Alachlor	36730	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.34	
Aldicarb	4560	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.35	
Atrazine	39510	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.33	
Benzene	2020	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.43	
Bromoform	1340	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.60	
Chlorobenzene	10510	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.40	
Chloroform	120	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.64	
2-Chlorotoluene	32210	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.30	
1,2-Dibromoethane	1390	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.53	
Dibromomethane	130	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.63	
1,2-Dibromo, 3-Chloropropane	7780	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.42	
1,2-Dichlorobenzene	25070	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.39	

1,3-Dichlorobenzene	22590	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.34	
1,2-Dichloroethane	110	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.66	
1,1-Dichloroethylene	190	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.67	
trans-1,2-Dichloroethylene	270	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.60	
1,2-Dichloropropane	540	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.61	
1,3-Dichloropropane	830	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.53	
Dichloromethane	3	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	1.05	
2,4-Dinitrotoluene	76380	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.22	
Diuron	9190	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.37	
Ethylbenzene	14300	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.36	
Isoproturon	30200	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.34	
Mecoprop	37570	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.21	
Naphtalene	44260	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.26	
Propylbenzene	22710	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.38	
1,1,2,2-Tetrachloroethane	1930	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.46	
Tetrachloroethylene	9140	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.46	
Tetrachloromethane	430	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.60	
Toluene	8560	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.35	
1,2,4-Trichlorobenzene	46770	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.34	
1,1,1-Trichloroethane	280	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.61	
1,1,2-Trichloroethane	680	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.57	
Trichloroethylene	2470	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.50	
1,2,3-Trichloropropane	2210	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.48	
O-Xylene	14610	Cabot, 2016 (personal correspondence)	MilliQ	0.36	
Acenaphthylene	8927	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	5.3
1,8-Ethylenenaphthalene	51695	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.20	5.3
Acetophenone	3542	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	3
Acetophenone	3542	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	7

Acetophenone	3542	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	9
Acetone cyanohydrin	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	3
3,6-Acridinediamine	24281	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.29	3
3,6-Acridinediamine	24281	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.29	7
2,7-Dimethylproflavine	79840	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.14	3
2,7-Dimethylproflavine	100399	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.12	7
2,7-Dimethylproflavine	100399	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.12	9
Adipic acid	778	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	3
Aldrin	1056	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.93	5.3
Diphenylamine	14099	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.31	3
Diphenylamine	14099	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.31	7
Diphenylamine	14099	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.31	9
Triethanolamine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	3
Triethanolamine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
Triethanolamine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
N-Nitrosodiphenyl-amine	17077	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	3
N-Nitrosodiphenyl-amine	17077	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	7
N-Nitrosodiphenyl-amine	17077	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	9
N-Nitrosodi-n-propyl-amine	4049	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	3
N-Nitrosodi-n-propyl-amine	4049	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	5.3
N-Nitrosodi-n-propyl-amine	4049	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	9
2-Methoxy-aniline	1178	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	3
2-Methoxy-aniline	4775	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	7
2-Methoxy-aniline	4775	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	9
4-Nitroaniline	21683	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	3
4-Nitroaniline	21683	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	7
4-Nitroaniline	21683	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	9
Anthracene	2987	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.70	5.3
4-Dimethylamino-azobenzene	47446	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.24	7
Chlorobenzene	98	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.99	7.4
1-Chloro-2-nitro-benzene	5058	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	3
1-Chloro-2-nitro-benzene	5058	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	7
1-Chloro-2-nitro-benzene	5058	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	9.1
1,2-Dichlorobenzene	6616	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.43	5.5
1,3-Dichlorobenzene	7354	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.43	5.1
1,4-Dichlorobenzene	4707	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	5.1
1,4-Dimethylbenzene	22878	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.19	7.3
Ethylbenzene	226	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.79	7.4
Hexachlorobenzene	7132	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.60	5.3
Anethole	16486	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.42	3
Anethole	16486	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.42	7
Anethole	16486	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.42	9
Nitrobenzene	3487	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.43	7.5

1,2,4-Trichlorobenzene	18446	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.31	5.3
Benzo(b)fluoranthene	4425	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	7
Benzo(k)fluoranthene	3529	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.57	7.1
Benzoic acid	2803	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.42	3
Benzoic acid	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.80	7
Benzo(ghi)perylene	831	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	7
Benzo(a)pyrene	1608	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	7.1
Benzothiazole	18586	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	3
Benzothiazole	18586	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	7
Benzothiazole	18586	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	9
4-Amino-biphenyl	33192	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	7.2
Benzidine dihydrochloride	9804	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.35	3
Benzidine dihydrochloride	17077	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	7
Benzidine dihydrochloride	17077	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	9
4,4-Diamino-3,3-dichloro-biphenyl	75357	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.20	7.2
4,4-Diamino-3,3-dichloro-biphenyl	75357	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.20	9
4-Nitro-biphenyl	57306	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	7
1-Aminobutane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		3
1-Aminobutane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
1-Aminobutane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
Choline chloride	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		3
Choline chloride	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
Choline chloride	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
Amino-cyclohexane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		3
Amino-cyclohexane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
Amino-cyclohexane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
Cyclohexane	35	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.75	7.3
Cytosine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.60	7
Cytosine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.60	9
Dibenz(a,h)anthracene	390	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.75	7.1
Diethyleneglycol	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		3
Diethyleneglycol	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
Diethyleneglycol	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
1,2-trans-Dichloro-ethene	91	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.51	6.7
Guanine	2723	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.48	3
Guanine	7571	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.40	7
Guanine	7571	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.40	9
1,6-Diamino-hexane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		3
1,6-Diamino-hexane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
1,6-Diamino-hexane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
1,1-diphenylhydrazine	44703	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.16	7.5
Dichloro-methane	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.16	5.8
bisamine	2284	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.64	7.5
Morpholine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		3

Morpholine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7
Morpholine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ		9
1-Naphthylamine	24896	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.25	3
1-Naphthylamine	15280	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	7
1-Naphthylamine	15280	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	9
2-Naphthylamine	18884	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.30	7.5
1-Hydroxy-naphthalene	19737	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.32	3
1-Hydroxy-naphthalene	19737	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.32	7
1-Hydroxy-naphthalene	19737	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.32	9
2-Hydroxy-naphthalene	33192	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	3
2-Hydroxy-naphthalene	33192	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	7
2-Hydroxy-naphthalene	33192	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	9
N,N-dimethylnitrosamine	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.00	7.5
Phenol	504	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.54	3
Phenol	504	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.54	7
Phenol	504	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.54	9
2-Chlorophenol	3003	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	3
2-Chlorophenol	3003	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	5.8
2-Chlorophenol	3003	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	9
2,4-Dichlorophenol	13101	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.35	3
2,4-Dichlorophenol	55706	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.15	5.3
2,4-Dichlorophenol	19020	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.29	9
2,4-Dimethyl-phenol	3733	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	3
2,4-Dimethyl-phenol	3350	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	5.8
2,4-Dimethyl-phenol	11052	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.33	9
2,4-Dinitro-phenol	12420	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	3
2,4-Dinitro-phenol	2454	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.40	7
2,4-Dinitro-phenol	13381	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.17	9
2-Nitrophenol	16762	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.26	3
2-Nitrophenol	9454	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	5.5
2-Nitrophenol	5747	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.39	9
4-Nitrophenol	24784	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.17	3
4-Nitrophenol	13550	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.25	5.4
4-Nitrophenol	10292	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.28	9
4-Nonylphenol	40	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.04	3
4-Nonylphenol	19406	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.37	7
4-Nonylphenol	23232	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	9
Pentachlorophenol	17578	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.39	3
Pentachlorophenol	8243	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.42	7
Pentachlorophenol	5888	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	9
2,4,6-Trichlorophenol	29542	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.29	3
2,4,6-Trichlorophenol	9786	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.40	6
2,4,6-Trichlorophenol	8796	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.39	9
Phenylmercurio acetate	12923	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	3
Phenylmercurio acetate	12923	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	7
Phenylmercurio acetate	3118	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.54	9

Phthalic acid-diethylester	17037	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.27	5.4
Phthalic acid-di-n-ethylester	9827	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.45	3
Phthalic acid-dimethylester	5712	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	3
Phthalic acid-dimethylester	5712	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	7
Phthalic acid-dimethylester	5712	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.41	9
2-Phenyl-2-propanol	1743	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.60	3
2-Phenyl-2-propanol	20055	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	7
2-Phenyl-2-propanol	20055	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.34	9
1,2-dichloropropene	342	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.46	5.3
Propenal	13	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.65	5.2
Propionitrile	41	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.51	5.8
6-Amino-purine	2753	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.38	3
6-Amino-purine	5143	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.38	7
6-Amino-purine	5143	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.38	9
Styrene	2507	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.56	3
Styrene	2507	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.56	7
Styrene	2507	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.56	9
Tetraline	275	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.81	7.4
Toluene	1249	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.44	5.6
2-Chloro-5-hydroxy-toluene	16457	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.29	3
2-Chloro-5-hydroxy-toluene	41060	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.16	5.5
2-Chloro-5-hydroxy-toluene	5440	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.42	9
2,4-Dinitro-toluene	17154	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.31	5.4
2,6-Dinitro-toluene	15899	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.32	5.4
3,5-Dinitro-6-hydroxy-toluene	25987	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.32	3
3,5-Dinitro-6-hydroxy-toluene	15062	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.35	5.2
3,5-Dinitro-6-hydroxy-toluene	145	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.90	9
Uracil	142	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.63	3
Uracil	142	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.63	7
Uracil	142	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.63	9
5-Bromo-uracil	1712	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	3
5-Bromo-uracil	1712	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.47	7
5-Bromo-uracil	439	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.56	9
5-Chloro-uracil	455	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.58	3
5-Chloro-uracil	455	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.58	7
5-Chloro-uracil	15	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.90	9
5-Fluoro-uracil	5	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.01	3
5-Fluoro-uracil	5	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.01	7

5-Fluoro-uracil	0	Dobbs et al., 1980	MilliQ	1.40	9
5-Methyl-uracil	797	Dobbs et al., 1980	MilliQ	0.51	3
Atrazine	52489	Haist, 1988	MilliQ	0.18	7.1
1,2-Dichlorobenzene	15282	Haist, 1988	MilliQ	0.40	7.1
1,4-Dichlorobenzene	8329	Haist, 1988	MilliQ	0.48	7.1
1,2,4-Trichlorobenzene	65452	Haist, 1988	MilliQ	0.30	7.1
Trichloro-methane	584	Haist, 1988	MilliQ	0.47	7.1
1,1,1-Trichloro-ethane	368	Zimmer, 1988	MilliQ	0.60	7.1
Tetrachloro-ethene	11991	Zimmer, 1988	MilliQ	0.42	7.1
2,4-Dinitro-phenol	63973	Zimmer, 1988	MilliQ	0.15	7.1
3,4-Dinitro-toluene	83592	Zimmer, 1988	MilliQ	0.17	7.1

Bijlage IV Aanbevelingen

5.1.1 Verdieping

- Mogelijkheden tot verbeteren berekenen [verwijderingsrendement voor RO](#):
 - Om verschillende membranen door te rekenen is er aangenomen dat de verhouding B-stof/B-zout constant is. In werkelijkheid hoeft dit niet zo te zijn en is meer onderzoek nodig om deze verhouding nauwkeuriger te krijgen, zodat extrapolatie naar andere membranen beter gaat.
 - In het procesmodel is de reflectiecoëfficiënt op 1 gezet. Deze kan in de praktijk voor meer open membranen kleiner zijn dan 1. Meenemen van de reflectiecoëfficiënt leidt mogelijk tot betere voorspellingen voor meer open membranen – zoals voor NF-membranen gebeurt.
 - Meenemen van waterkwaliteitsaspecten zoals ionenbalans, pH, NOM, etc. in het model.
 - Invoeren van een specifieke set metingen door de gebruiker om het procesmodel te kalibreren voor andere membranen of andere watertypen.
- Mogelijkheden tot verbeteren berekenen [verwijderingsrendement voor AKF](#):
 - Het model voor de massaoverdracht is zo simpel mogelijk gehouden, ook om het aantal te trainen QSPRs te beperken; nu zijn alleen QSPRs voor adsorptie-isothermen getraind. Dit heeft inherent gevolgen voor de nauwkeurigheid van het model. Verbeterslagen zijn te maken door ook andere, stofafhankelijke parameters, als bijvoorbeeld de oppervlakte-diffusieconstante, te trainen.
 - Het is bekend dat de poriegrootte(distributie) een grote invloed heeft op de mate van adsorptie van een bepaalde stof (Pelekani and Snoeyink, 2000). In het huidige model is de invloed van de porie grootte niet expliciet meegenomen maar impliciet in de verzamelparameter D_s . Deze zal voor andere poriedistributies dus opnieuw moeten worden bepaald. Beter zou zijn om de bijdragen van oppervlakteadsorptie en de poriediffusie aan de totale massaoverdracht van vloeistof op korrel, apart van elkaar te beschrijven. Dit zal het model de mogelijkheid geven om de invloed van type kool mee te nemen, *mits* de poriegrootteverdeling bekend is.
 - Verder is het van belang om het blokkeren van poriën mee te nemen als men competitie met NOM wil modelleren. NOM kan uit grote moleculen bestaan die poriën kunnen blokkeren en dus het beschikbare adsorptieoppervlak drastisch kunnen verkleinen. Daarmee wordt adsorptiecapaciteit voor de microverontreinigingen verkleind (Pelekani and Snoeyink, 1999).
 - Biologie waarin biodegradeerbaarheid is gemodelleerd, zoals in (Aa et al., 2010). Voor biodegradeerbaarheid kunnen ook statistische relaties worden opgezet, deze worden QSBRs (Quantitative Structural Biodegradability Relationships) genoemd.
- Een betere afschatting van de [modelbetrouwbaarheid](#):
 - Berekening van het 'domain of applicability'. Het 'domain of applicability' geeft aan in hoeverre de stoffen in de trainingsdata representatief zijn voor het nieuw te voorspellen stofje. Dit wordt berekend aan de hand van de descriptoren. Als het nieuwe stofje teveel afwijkt van de stoffen in de trainingsdata is het 'domain of applicability' False en is de berekende waarde mogelijk onbetrouwbaar.
 - De applicatie toont het verwijderingsrendement zonder daarbij een betrouwbaarheidsinterval te tonen. Het bleek onmogelijk om hier een werkbare

oplossing voor te vinden zonder dat hier heel veel processortijd – dus wachttijd – voor nodig is. Het verdient aanbeveling om te onderzoeken of de bepaling van deze band op snelle en efficiënte wijze berekend kan worden, of, als alternatief, de uitkomsten van verschillende getrainde QSPR-procesmodellen te tonen. Een andere mogelijkheid is om de gevoeligheid van het model voor de eindpunt te tonen.

- Voor de modelbetrouwbaarheid is de aanname dat de voorspelling van de QSPR zonder bias is en een keurige, normaalverdeling van de foutresiduen genereert. Deze aanname kan foutief zijn, een betere methode is om met zogenaamde ‘bootstrapping’ modelresultaten te genereren, dan naar de verdeling van foutresiduen te kijken en deze te evalueren. Bootstrapping is helaas wel rekenintensief.

5.1.2 Meer gebruiksgemak en mogelijkheden

- Verbeteren van de responsiviteit van de applicatie. Met name het GAKF-model heeft veel simulatietijd en dus wachttijd nodig: 1 à 2 minuten per stof, en in totaal wordt voor 4 stoffen het verwijderingsrendement berekend. Verkorten van de wachttijd kan op verschillende manieren: parallelisatie van CPU⁹-taken; het scheiden van CPU-taken ten aanzien van de grafische interface en het model; andere, meer efficiënte methodiek om de vergelijkingen door te rekenen en tenslotte de wens om de verwijdering voor een x aantal stoffen te laten specificeren door de gebruiker.
- Toevoegen validatie- en trainingsmogelijkheden:
 - Importeerfuncties voor: het binnenhalen van metingen van stoffen na een zuiveringsbarrière zodat de resultaten direct vergeleken kunnen worden, het toevoegen van een endpoint ($\log_{10}b$ of $\log_{10}q$) die nog niet in de database staat of die opnieuw is bepaald;
 - De gebruiker een train- en testset van stoffen te laten definiëren.
- Toevoegen van meer ‘checks and balances’: in – bijvoorbeeld - aparte tabbladen verschillende mogelijkheden op te nemen die relateren aan de modelbetrouwbaarheid (zie de aanbevelingen in paragraaf 4.2.1 – modelbetrouwbaarheid).

5.1.3 Mogelijkheden tot verbreding

- Uiteraard is hetzelfde QSPR-principe ook mogelijk voor [andere zuiveringsprocessen](#), zoals geavanceerde oxidatie, oevergrondfiltratie, zandfiltratie of zelfs processen in de afvalwaterzuivering. Voor oevergrondfiltratie, zandfiltratie en processen in de afvalwaterzuivering zijn naast adsorptieve en oxidatieve processen, ook biologische processen van belang. Voor biologische processen kan de ‘biodegradeerbaarheid’ van een stof worden gekoppeld aan stofeigenschappen via een quantitative structure biodegradability relationship (QSBR);
- Functies ten aanzien van [gelijkende stoffen](#): naast de ontwikkeling van QSARs, kan op een wat eenvoudigere, meer kwalitatieve wijze gekeken worden naar de verwijdering van stoffen door stoffen op te zoeken die hier op lijken en waarvan het verwijderingsrendement bekend is. Dit wordt in de literatuur aangeduid met [read-across](#). In dit werk is op kwantitatieve wijze een read-across toegepast op stoffen die lijken op de ingevoerde stof op basis van een kleinste kwadratenverschil van de stofeigenschappen (tabblad ‘Similar compounds’). De gebruiker zou de optie kunnen worden geboden om, zonder een (tijdrovende) simulatie voor verwijderingsberekeningen uit te voeren, al een lijst van vergelijkbare stoffen te tonen, inclusief bijvoorbeeld hun structuurformules. Dit biedt chemici, of technologen met chemische kennis, de mogelijkheid om kwalitatief een eerste inschatting te kunnen geven.

⁹ Processor van een PC of laptop.

- Leveranciers van materialen voor de zuivering leveren vaak grafieken of software mee om de prestaties van hun producten (bijv. membranen) te kunnen bepalen. Met de huidige software is het in principe mogelijk om de belasting van het product niet alleen voor bijvoorbeeld zouten, maar ook voor organisch materiaal en microverontreinigingen door te rekenen en de daarbij gepaard gaande operationele kosten te berekenen. Deze [kostenfuncties](#) kunnen geleverd worden als 'leveranciersafhankelijke projectiesoftware'. Voor dit model is samenwerking met leveranciers een randvoorwaarde.